Vergleichende elektronenspektroskopische Untersuchungen an Phosphinazinen und Ketazinen, Phosphiniminen und Azomethinen sowie an substituierten p-Chinondiimiden

Heinrich Söhlbrand

1967

Vergleichende elektronenspektroskopische Untersuchungen an Phosphinen und Ketazinen, Phosphiniminen und Azomethiniminen sowie an substituierten p-Chinondiimiden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Heinrich Söhlbrand

aus

Waiblingen

1967

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. H. Bock

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 7. 1967

Meiner lieben Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1964 bis Dezember 1966 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Hans Bock durchgeführt.

Herrn Dr. Bock danke ich für viele wertvolle Ratschläge und Anregungen, insbesondere aber für die stets wohlwollende persönliche Förderung.

Herrn Prof. Dr. Ing. Dr. h.c.mult. Egon Wiberg danke ich für seine großzügige Förderung und Unterstützung.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, unterstützte die vorliegende Arbeit durch Sachmittel sowie die Leihgabe eines Spektralphotometers CARY N 14.

Herrn Dr. Jürgen Kroner danke ich für seine Mithilfe bei der Diskussion der Elektronenspektren sowie bei der Durchführung zahlreicher Hückel-MO-Rechnungen.

Herrn Dr. H.tom Dieck danke ich für die Anfertigung der Molekül-Modell-Zeichnungen.

Ferner danke ich Frl. G. Jablonski und Herrn G. Wandinger für die Anfertigung vieler schwieriger Mikroanalysen sowie Frl. Aman für die sorgfältige Aufnahme der Infrarotspektren.

Inhaltsübersicht

		Seite
1.	Einführung: Über einen "Molekülbaukasten" aus den Elementen P-N, P=N, C-N und C=N	1
2.	Untersuchungen an Bis-Phosphinazin, Phosphazinen und Ketazinen	3
2.1	Das Elektronenspektrum von Bis-Triphenylphosphinazin	3
2.2	Darstellung und Eigenschaften von P-Triphenylphosphinazinen	9
2.3	Darstellung und Eigenschaften von Alkyl- und Aryl-ketazinen	11
2.4	Elektronenspektroskopische Untersuchungen an Bis-Phosphinazin, Phosphazinen und Ketazinen	13
3.	Untersuchungen an Phosphinimin- und Azomethin-Derivaten von Anilin und p-Phenylendiamin	30
3.1	N-Phenyl-Phosphinimine und -Azomethine	30
3.2	Darstellung von Phosphinimin- und Azomethin-Derivaten des Anilins und p-Phenylendiamins	31
3.3	Vergleich der Elektronenspektren	33
4.	Untersuchungen an N-substituierten p-Chinonmono- und -diimiden	38
4.1	HMO-Diagramm für das p-Chinondiimid-System	38
4.2	Darstellung und Eigenschaften der p-Chinondiimid-Derivate	41
4.21	Symmetrisch N.N'-disubstituierte p-Chinondiimide	41
4.22	Unsymmetrisch N.N'-disubstituierte p-Chinondiimide	44
4.23	p-Chinonmonoimid-Derivate	48
4.24	Umsetzungen von N.N'-Dichlor-p-Chinondiimid mit Phosphin-, Arsin-, Stibin- und Bismutin-Derivaten	50
4.3	Elektronenspektren der p-Chinonmono- und -diimide	53
4.31	Symmetrisch N.N'-disubstituierte p-Chinondiimide	53
4.32	Unsymmetrisch N.N'-disubstituierte p-Chinondiimide	58
4.33	p-Chinonmonoimide	66
4.4	Schwingungsspektren der p-Chinonmono- und -diimide	70
4.5	Diskussion der spektroskopischen Daten von p-Chinonmono- und -diimiden	76
5.	Beschreibung der Versuche	85
5.1	Arbeits- und Analysenmethoden, Aufnahme und Auswertung der Spektren.	85
5.2	Phosphazine und Ketazine	86
5.21	Versuche zur Darstellung von Bis-Triphenylphosphinazin	86

Seite

5.22 P-Triphenylphosphinazine 88

5.23 Alkyl- und Aryl-ketazine 90

5.3 Phosphinimine und Azomethine von Anilin und p-Phenylendiamin 92

5.4 p-Chinondiimide 96

5.41 Symmetrisch N.N'-disubstituierte p-Chinondiimid-Derivate 96

5.42 Unsymmetrisch N.N'-disubstituierte p-Chinondiimid-Derivate 100

5.43 p-Chinonmonoimide 105

5.44 Bis-Phosphoniumsalze des N.N'-Dichlor-p-Chinondiimids und der Phosphorhomologen 107

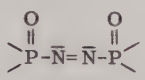
6. Zusammenfassung 113

Literaturverzeichnis 117

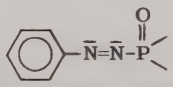
1. Einführung

Über einen "Molekülbaukasten" aus den Elementen P-N, P=N, C-N und C=N

Die farbgebenden n-π^*-Übergänge von Azo-Bis-Phosphor- und Phenyl-Azo-Phosphor-Verbindungen sind gegenüber denen der entsprechenden Kohlenstoff-π-Elektronensysteme bis zu 7000/cm = 20 Kcal/Mol langwellig verschoben [1].

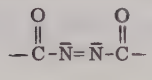


$\nu_{n\rightarrow\pi^*}$ = 17600-18600/cm

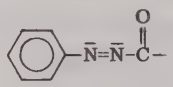


$\nu_{n\rightarrow\pi^*}$ = 19500-20700/cm

(1.1)



$\nu_{n\rightarrow\pi^*}$ = 21300-25000/cm



$\nu_{n\rightarrow\pi^*}$ = 22500-23900/cm

Die erhebliche Erniedrigung der n-π^*-Anregungsenergien läßt sich durch die Annahme einer Wechselwirkung zwischen unbesetzten d-Orbitalen des Phosphors und dem π^*-Niveau des Azo-Chromophors in befriedigender Weise deuten, wenn die n-Terme in erster Näherung als konstant betrachtet werden. [1]

Des weiteren kann für die Phosphor-Azo-Verbindungen aus IR- und UV-Daten eine Konjugationssperrwirkung durch Phosphor(+5) der Koordinationszahl 4 belegt werden; das π-Elektronensystem der Azo-Bis-Phosphor-Verbindungen besteht demnach nur aus den 4 Atomen P-N=N-P [1].

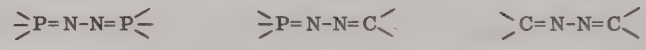
Die beobachteten Effekte von Substituenten mit unbesetzten d-Orbitalen waren Anlaß zu weiteren vergleichenden Untersuchungen über das Absorptionsverhalten einfacher Chromophore mit den Bauelementen P-N, P=N, C-N und C=N. Aus den nichtidentischen Permutationen der 4 Elemente P/C, N, N, P/C ergeben sich hierfür als Möglichkeiten die folgenden π-Elektronensysteme:

P-N/C-N:	P-N=N-P	(P-N=P-N)	(N-P=P-N)	
	P-N=N-C	P-N=C-N	(N-P=C-N)	
	C-N=N-C	(C-N=P-N)	N-C=C-N	
		C-N=C-N		(1.2)
P=N/C=N:	P=N-N=P	(P=N-P=N)	(N=P-P=N)	
	P=N-N=C	P=N-C=N	(N=P-C=N)	
	C=N-N=C	(C=N-P=N)	N=C-C=N	
		C=N-C=N		

Von diesen besitzen die eingeklammerten wegen der erwähnten Konjugationssperrwirkung des vierfach koordinierten Phosphors(+5) nur geringen Informationswert.

In der vorliegenden Arbeit wird im Rahmen des skizzierten "Molekülbaukastens" (1.2) über die Darstellung und die elektronenspektroskopische Charakterisierung der folgenden Verbindungen berichtet:

Die Gegenüberstellung von Bis-Phosphinazin, Phosphazinen und Azinen

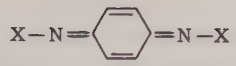


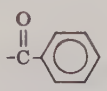
(1.3)

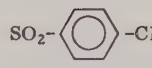
sollte - ergänzend zu den Phosphor-Substituenteneffekten auf den Azo-Chromophor - Auskünfte über eine Bindungsbeteiligung unbesetzter d-Orbitale des Phosphors in einem π-Elektronensystem liefern.
An den Benzologen der Azine sollten unterschiedliche Konjugationseffekte der N/C- und N/P-Chromophore mit dem Benzol-π-Elektronensystem untersucht werden:

(1.4)

Am p-Chinondiimid-System sollten die Einflüsse der innerhalb weiter Grenzen variablen Stickstoff-Substituenten X auf Elektronen- und Schwingungsspektren erfaßt werden:

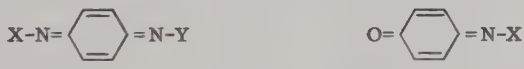


X = $-CH(CH_3)_2$, , $-C(=O)-CH_3$,  , $-C(=O)-OCH_3$,

$-C(=O)-N(C_2H_5)_2$, $-Cl$,  , $-P(C_6H_5)_2$, (1.5)

$-P(=O)(C_6H_5)_2$, $-P(=O)(OC_6H_5)_2$, $-\overset{\oplus}{P}R_3$

Wegen der Schwierigkeiten bei der Zuordnung der einzelnen Elektronen-Übergänge wurden in die Untersuchungen auch die größtenteils unbekannten, unsymmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinon-diimid-Derivate ($X \neq Y$) sowie p-Chinonmonoimide einbezogen:

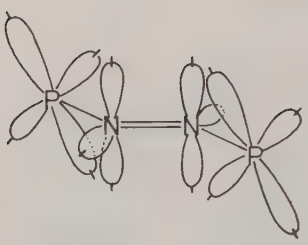


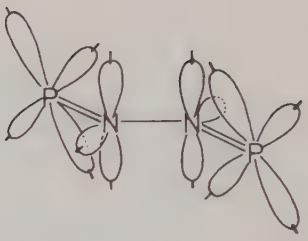
(1.6)

2. Untersuchungen an Bis-Phosphinazin, Phosphazinen und Ketazinen

2.1 Das Elektronenspektrum von Bis-Triphenylphosphinazin

Das ungewöhnliche Absorptionsverhalten der Azo-Bis-Phosphorsäure-Verbindungen (1.1) im sichtbaren Spektralbereich läßt sich unter der näherungsweisen Annahme konstanter n-Terme mit einer d/π^*-Wechselwirkung zwischen unbesetzten d-Orbitalen des Phosphors und dem π^*-Zustand des formal äthylen-analogen Azo-Chromophors [1] erklären, wie dies im Termschema der Abb. 2.1 angedeutet ist. Für das formal butadien-analoge Bis-Phosphinazin-System, das durch stickstoffseitige Kopplung von zwei P=N-Einheiten formuliert werden kann, ist entsprechend dem Termschema in Abb. 2.2 ebenfalls eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen $n-\pi^*$-Übergangs zu erwarten:





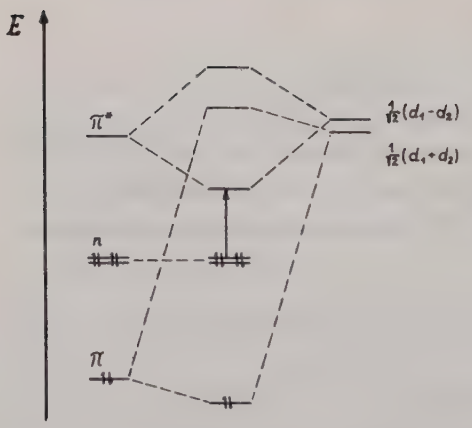


Abb. 2.1 Qualitatives Termschema für eine d/π*-Wechselwirkung in Phosphor-substituierten Azo-Verbindungen

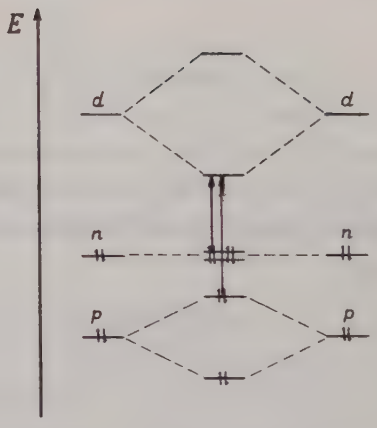
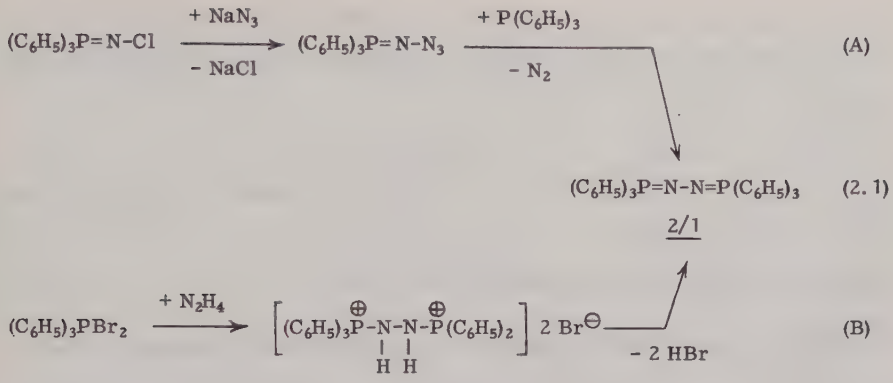
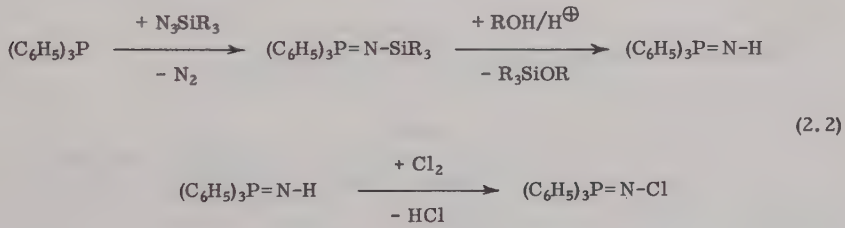


Abb. 2.2 Qualitatives Termschema für die Kopplung von 2 P=N-Einheiten zum Bis-Phosphinazin

Die Synthese des von uns daher ebenfalls als rote bis violette Verbindung erwarteten Bis-Phosphinazins 2/1 versuchten wir auf den folgenden beiden Wegen:

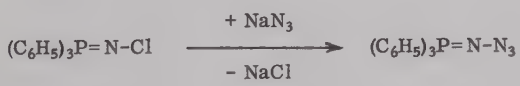


(A) Versuche zur Darstellung von P-Triphenylphosphiniminazid: Das als Ausgangsprodukt benötigte N-Chlor-Triphenylphosphinimin wird nach L. BIRKHOFER [2] über die quantitativ verlaufende Umsetzung von Trimethylsilylazid mit Triphenylphosphin, anschließende 80-90proz. Alkoholyse zum Triphenylphosphinimin, sowie dessen bestenfalls mit 40proz. Ausbeute verlaufender Chlorierung nach R. APPEL [3] gewonnen:



(2.2)

Bei der Azidierung des N-Chlor-Triphenylphosphinimins,



(2.3)

die mit Natriumazid in Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran in der Hochvakuumapparatur durchgeführt wurde, entwickelten sich jedoch unerwarteterweise wechselnde Mengen Stickstoff. Im ausfallenden Niederschlag ließen sich nach zweitägiger Reaktionsdauer bis zu 30 % Natriumchlorid, im Filtrat - nach Hydrolyse - wechselnde

Mengen Triphenylphosphinoxid erfassen. Da die Reaktionslösung auch bei Zusatz von Triphenylphosphin stets farblos blieb, d.h. offensichtlich kein Bis-Triphenylphosphinazin nach

$$(C_6H_5)_3P{=}N{-}N_3 \xrightarrow[-\,N_2]{+\,P(C_6H_5)_3} (C_6H_5)_3P{=}N{-}N{=}P(C_6H_5)_3 \quad (2.4)$$

2/1

entstand, wurde die Umsetzung nicht weiter untersucht.

(B) Umsetzung von Triphenylphosphordibromid mit Hydrazin in Gegenwart starker Basen:

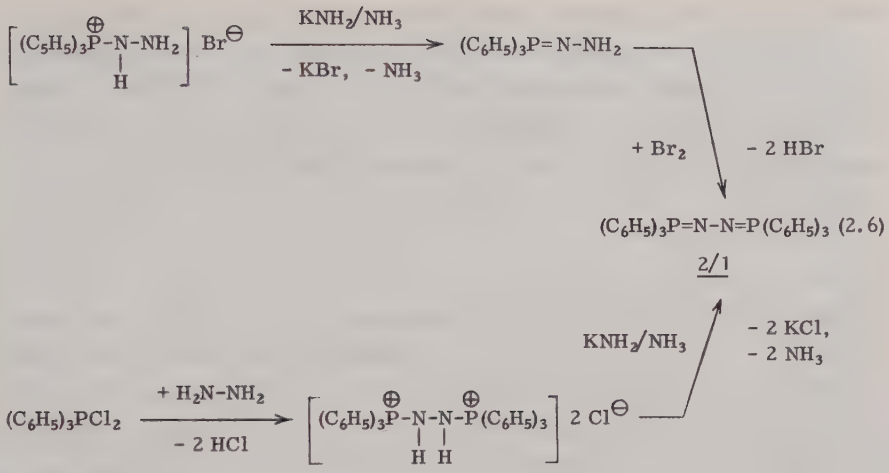
Während 2:1-Suspensionen der Ausgangskomponenten in siedendem Toluol bei Triäthylaminzusatz nur unvollständig reagierten, konnte mit Natriumamid als Base in 95proz. Ausbeute ein Triphenylphosphonium-Hydrazin-Bromid isoliert werden:

$$2\,(C_6H_5)_3PBr_2 + H_2N{-}NH_2 \quad (2.5)$$

$+\,R_3N$, $-\,4\,R_3N\cdot HBr$ → $(C_6H_5)_3P{=}N{-}N{=}P(C_6H_5)_3$ (2/1)

$+\,NaNH_2$, $-\,NaBr,\ -\,NH_3$ → $\left[(C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}{-}\underset{H}{N}{-}NH_2\right]Br^{\ominus}$

Weitere Bemühungen um die Synthese des Bis-Phosphinazins erwiesen sich jedoch als illusorisch, da sie R. APPEL [4] zu diesem Zeitpunkt auf den beiden folgenden Wegen gelang:



Von dem erwartungsgemäß granatrot gefärbten Bis-Phosphinazin überließ uns Herr Prof. R. APPEL freundlicherweise eine Probe zur Aufnahme des Elektronenspektrums (Abb. 2.3).

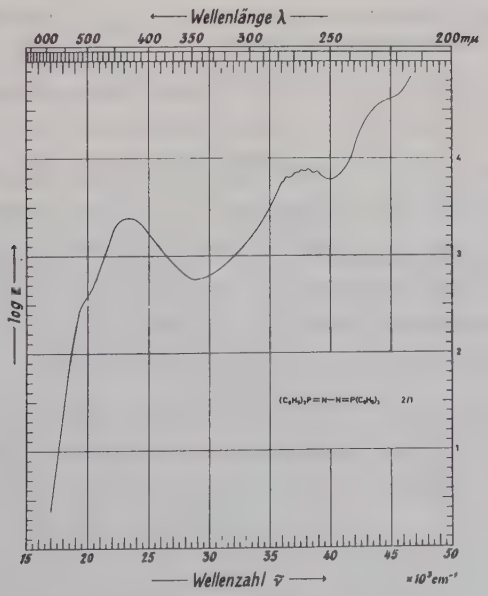


Abb. 2.3 Elektronenspektrum des Bis-Triphenylphosphinazins 2/1 in Dioxan

Wegen der schlechten Löslichkeit und der extremen Hydrolyseempfindlichkeit von 2/1 war es nötig, das Lösungsmittel Dioxan über Kalium unter Stickstoffatmosphäre zu trocknen und die Herstellung der Lösung sowie das Einfüllen in die Küvetten ebenfalls unter nachgereinigtem Stickstoff durchzuführen. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen erwiesen sich die Lage und die Intensität der längstwelligen Bande als zeitabhängig:

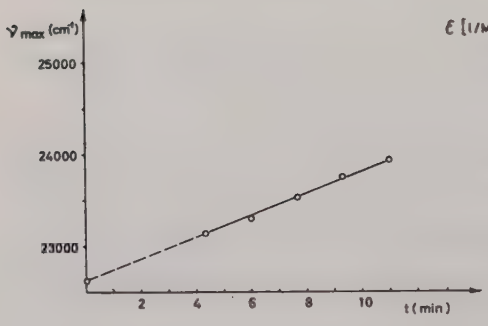


Abb. 2.4 Zeitabhängigkeit der Lage $[cm^{-1}]$ der längstwelligen Bande

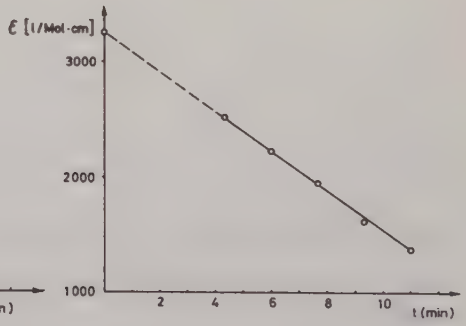


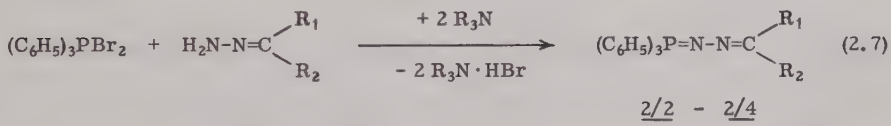
Abb. 2.5 Zeitabhängigkeit der molaren Extinktion $[l/Mol \cdot cm]$ der längstwelligen Bande

Extrapolation der aus den zu verschiedenen Zeiten nach Zugabe des Lösungsmittels ermittelten Meßpunkte ergab als Nullwerte für den ersten intensiven Übergang ν_{max} = 22700/cm und ε_{max} = 3200. In dem Spektrum der Abb. 2.3 ist demzufolge diese Bande nach etwa 5 Minuten registriert worden. Die möglichen Elektronenübergänge des Bis-Phosphinazins finden sich zusammen mit den Elektronenspektren der zum Vergleich synthetisierten Phosphazine (2.2) und Ketazine (2.3) in 2.4 diskutiert.

2.2 Darstellung und Eigenschaften von P-Triphenylphosphazinen

Die von H.STAUDINGER [5] im Jahre 1919 entdeckten Phosphazine waren lange Zeit nur durch die Umsetzung von tertiären Phosphinen mit aliphatischen Diazoverbindungen zugänglich. Weitere Synthesewege erschlossen ab 1959 F.KLAGES und K.BOTT [6] sowie W.RIED und H.G.APPEL [7] durch die Reaktion von Phosphinen mit aromatischen Diazoniumsalzen und o- oder p-Chinondiaziden. Die Umsetzung von Triphenylphosphordibromid mit Hydrazonen nach H.J.BESTMANN [8] erlaubt insbesondere eine weitgehende Variation der C-ständigen Substituenten und erwies sich zur Darstellung der folgenden Verbindungen als bestgeeignete Methode:

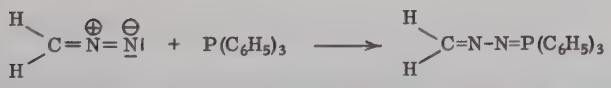
Aus den Hydrazonen des Acetons, Acetophenons und Benzophenons lassen sich mit Triphenylphosphordibromid in Gegenwart von Triäthylamin in inerten Lösungsmitteln in hohen Ausbeuten die schwach gelb bis zitronengelb gefärbten wohlkristallisierten Phosphazine 2/2 bis 2/4 erhalten:



(2.7)

2/2 - 2/4

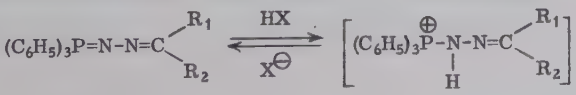
Das kristalline, farblose und hydrolyseempfindliche Phosphazin des Formaldehyds wird günstiger unter den sehr milden Bedingungen der STAUDINGER-Reaktion [5] gewonnen:



(2.8)

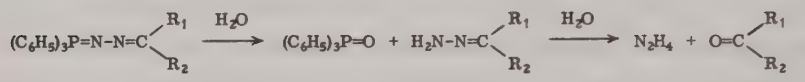
2/5

Die Verbindungen 2/2 bis 2/5 können analog dem Bis-Triphenylphosphinazin 2/1 aus wasserfreiem Medium in Form ihrer Hydrochloride in reversibler Reaktion (2.9) isoliert werden; zur Deprotonierung sind, wie schon die Darstellung nach (2.7) zeigt, auch schwächere Basen als Kaliumamid geeignet:



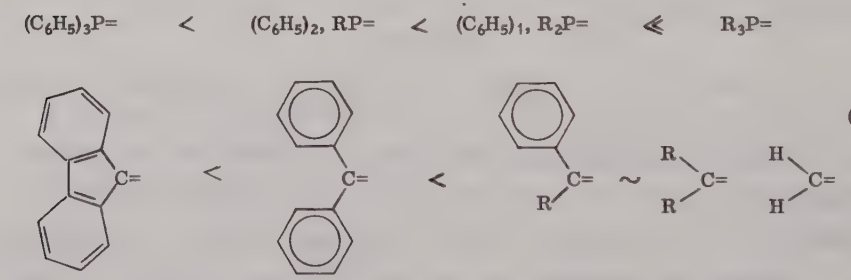
(2.9)

In konzentrierter Schwefelsäure zeigen Phosphazine kurzzeitig Farbreaktionen [9], deren Skala je nach Substituenten von gelb bis tiefrot reicht. Die Hydrolyse der Phosphazine liefert neben Triphenylphosphinoxid die Hydrazone, die unter Wasseraufnahme weiter in Hydrazin und Keton bzw. Aldehyd zerfallen können:



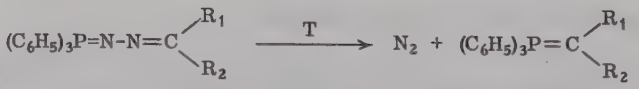
(2.10)

Die in vielen Fällen mögliche Isolierung der gebildeten Hydrazone kann als weiterer Nachweis für den Angriff von Lewis-Säuren am α-Stickstoff-Atom als basischem Zentrum angesehen werden [10]. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist in erster Linie von den Phosphor-Liganden abhängig, während die Substituenten am Methyliden-C-Atom einen gleichsinnigen, wenngleich erheblich schwächeren Effekt zeigen, wie die folgenden Stabilitätsreihen [11] erkennen lassen:

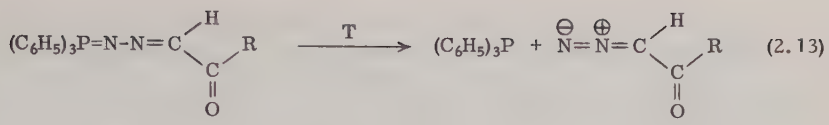


(2.11)

In Substanz sind Phosphazine unter Stickstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur unbegrenzt haltbar. Mit Ausnahme von Methylidenphosphazin 2/5 steigt der Schmelzpunkt mit zunehmender Phenylsubstitution an; als Thermolyseprodukte lassen sich je nach den C-Substituenten entweder Ylide [12] (2.12) oder in Umkehrung der Bildungsreaktion (2.13) die Ausgangsprodukte isolieren [13]:



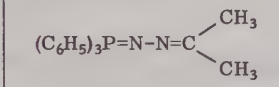
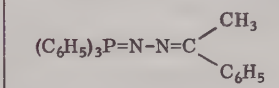
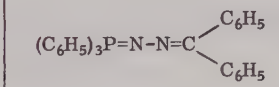
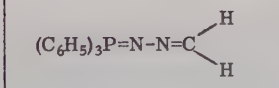
(2.12)



(2.13)

Die dargestellten Verbindungen sind mit Ausbeuten und Eigenschaften in Tab. (2.14) zusammengefaßt; die Elektronenspektren werden in 2.4 diskutiert.

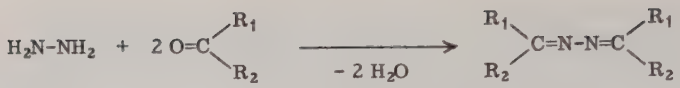
Tabelle 2.14 Eigenschaften der Phosphazine $(C_6H_5)_3P{=}N{-}N{=}C(R_1)(R_2)$

Nr.	Verbindung	Farbe Form	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)
2/2		hellgelbe Kristalle	111 (Zers.)	73
2/3		zitronen-gelbe Kr.	135	78
2/4		hellgelbe Prismen	173 (Zers.)	67
2/5		farblose Kristalle	142 (Zers.)	70

2.3 Darstellung und Eigenschaften von Alkyl- und Aryl-Ketazinen

Seit der Entdeckung der Ketazine vor etwa 80 Jahren wurden in der Literatur zahlreiche Verfahren zu ihrer Darstellung beschrieben: Die Kondensation von Hydrazin und Ketonen [14], die Umsetzung von Aldiminen und Ketiminen mit Hydrazonen [15], die Umsetzung von Hydrazin/Natrium mit Olefinen [16] oder die Entfluorierung von perfluorierten Azoderivaten mit Metall-Carbonylen zu perfluorierten Ketazinen [17].

Zur Darstellung einfacher Azinderivate empfiehlt sich das erstgenannte Verfahren: Hydrazin kondensiert in Gegenwart von Bariumoxid mit Aceton bereits bei -20°, mit Acetophenon beim Erhitzen auf 100° zu den entsprechenden Ketazinen:

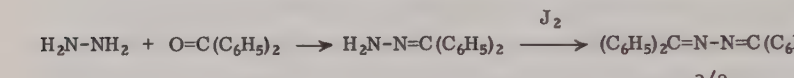


(2.15)

2/6 : $R_1 = R_2 = CH_3$

2/7 : $R_1 = CH_3$ $R_2 = C_6H_5$

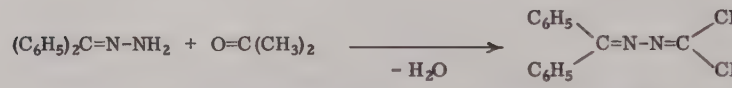
Mit Benzophenon entsteht auch beim Erhitzen nur das Hydrazon, dieses kann jedoch mit Jod bequem zum Bis-Diphenylmethyliden-Azin oxydiert werden:



(2.16)

2/8

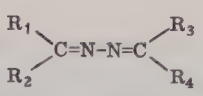
Das Isopropyliden-Diphenylmethyliden-Azin stellt man zweckmäßigerweise aus Benzophenonhydrazon und Aceton dar:

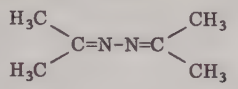
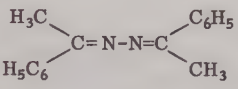
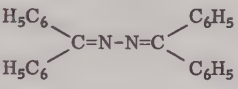
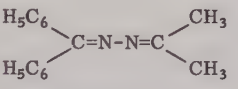


(2.17)

2/9

Die dargestellten Ketazine sind - abgesehen vom farblosen, flüssigen und hydrolyseempfindlichen Bis-Isopropyliden-Azin 2/6 - schwach gelbgefärbte, gut kristallisierende Verbindungen, die sich an trockener Luft nicht verändern und deren Zersetzungspunkt mit zunehmender Phenylsubstitution ansteigt. Die einzelnen Verbindungen sind mit Ausbeuten und Eigenschaften in Tab. (2.18) zusammengefaßt, die Diskussion der Elektronenspektren erfolgt in 2.4.

Tabelle (2.18) Eigenschaften der Ketazinderivate 

Nr.	Verbindung	Farbe Form	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)
2/6		farblose Flüssigkeit	(130-131) (Sdp.)	65
2/7		gelbe Kristalle	121	83
2/8		hellgelbe Prismen	162	95
2/9		hellgelbe Kristalle	60-61	75

2.4 Diskussion der Elektronenspektren von Bis-phosphinazin, Phosphazinen und Ketazinen

Das Elektronenspektrum des Hexaphenyl-bis-phosphinazins (Abb. 2.3) zeigt - wie nach dem qualitativen MO-Schema unter der Annahme konstanter n-Terme (Abb. 2.2) zu erwarten wäre - im sichtbaren Spektralbereich zwei Absorptionen: Die ausgeprägte Bande bei 22700/cm (extrapolierter Wert nach Abb. 2.4) sollte dann entsprechend ihrer molaren Extinktion dem erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang zuzuordnen sein. In ihrem langwelligen Anstieg erscheint bei 20000/cm als Schulter geringer Intensität der vorgelagerte $n \rightarrow \pi^*$-Übergang, der auch die granatrote Farbe der Verbindung bedingt. Im UV-Bereich findet sich bei 37500/cm mit einer molaren Extinktion von 7650 l/Mol·cm abgesetzt die feinstrukturierte ^1L_b-Bande der sechs P-Phenyl-Gruppen (ε_m/Phenyl = 1200 l/Mol·cm). Im kurzwelligen Anstieg ist bei 45000/cm ($\varepsilon_m \sim 40000$) eine Schulter (^1L_a ?) angedeutet, die sich auch bei Triphenylphosphinoxid [18] (44000/21000) findet.

Die Elektronenspektren der in 2.2 beschriebenen Phosphazine sind zusammen mit dem des P-Triphenyl-tetrachlorcyclopentadienyl-phosphazins [19] in Abb. 2.6 dargestellt.

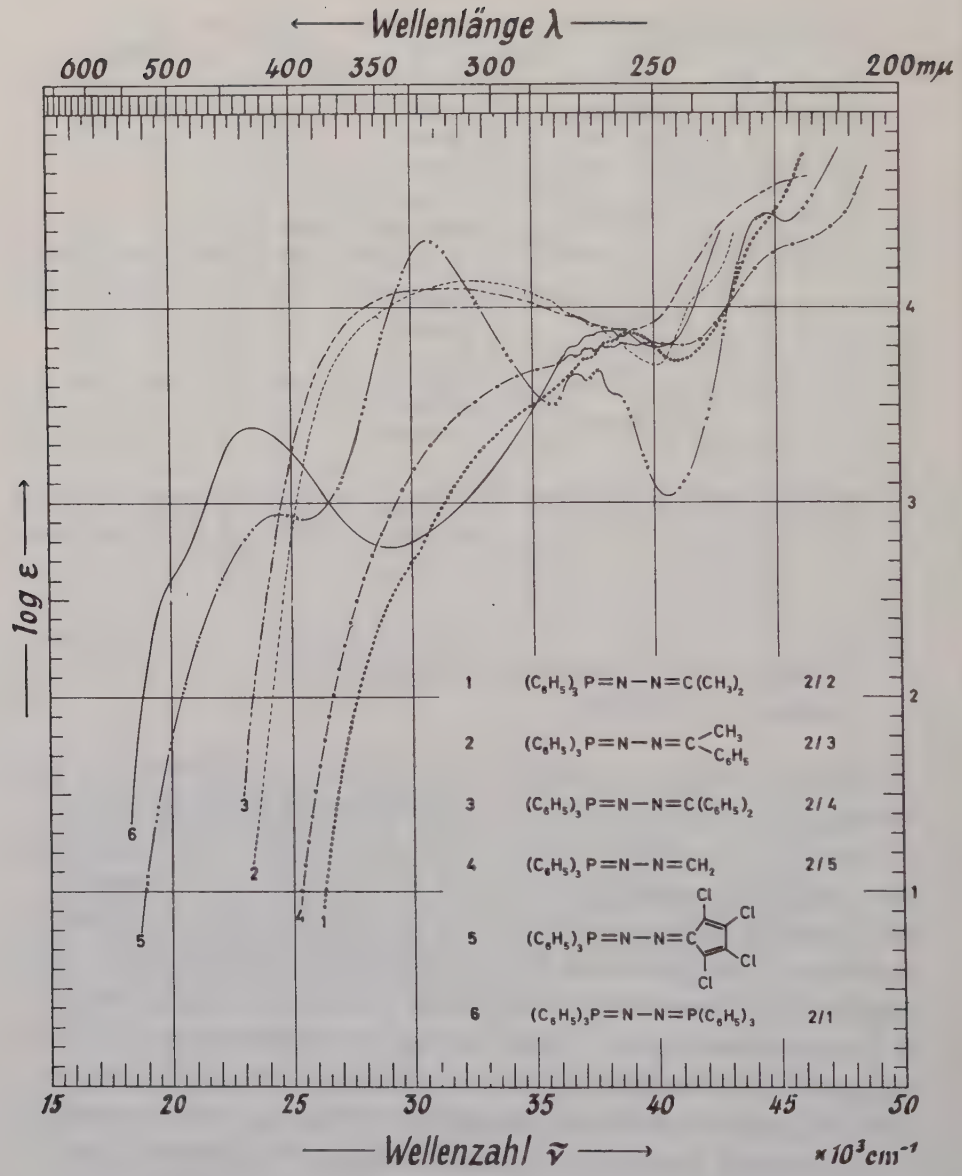


Abb. 2.6 Elektronenspektren verschiedener P-Triphenyl-phosphazine $(C_6H_5)_3P{=}N{-}N{=}CR_2$ in Cyclohexan sowie von Bis-Triphenylphosphinazin 2/1 in Dioxan

Die Phosphazine 2/2 und 2/5 mit R = CH_3 oder H sollten sich, da der vierfach koordinierte Phosphor (+5) wie auch im Falle des Hexaphenyl- bis-phosphinazins als Konjugationsbarriere wirkt, aus den Absorptionen des P=N-N=C<-Chromophors sowie der P-Phenyl-substituenten zusammensetzen. Eine qualitative Bandenzerlegung des langwelligen Anstiegs (Abb. 2.7) ergäbe als Näherungswerte für den ($\pi \rightarrow \pi^*$?)-Übergang etwa 32000/cm und 3000 l/Mol · cm, für einen vorgelagerten $n \rightarrow \pi^*$-Übergang etwa 29-30000/cm und 500 l/Mol · cm. Zwischen 36700-38500/cm erkennt man die feinstrukturierte ^1L_b-Bande, deren molare Extinktion durch den Bandenfuß der kurzwellig anschließenden intensiven Absorption überhöht wird. In Methanol-Lösung (Abb. 2.7 und Tabelle 2.21) wird der langwellige Anstieg bei lagekonstanter ^1L_b-Feinstruktur hypsochrom, der kurzwellige Anstieg bei lagekonstanter (^1L_a?)-Schulter um rund 3000/cm bathochrom verschoben, wodurch eine beträchtliche Intensitätserhöhung resultiert.

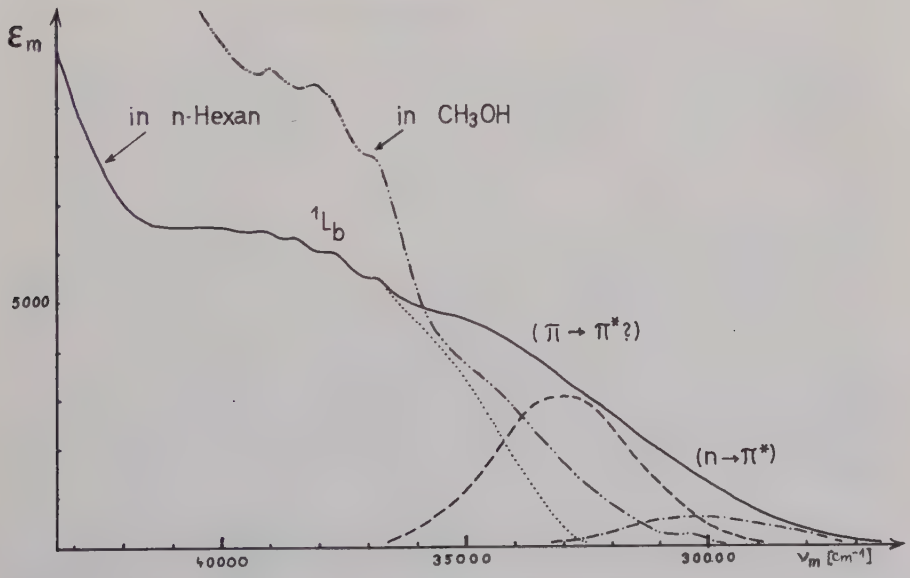


Abb. 2.7 Qualitative Banden-Zerlegung des Absorptionsanstiegs von P-Triphenyl-methyliden-phosphazin

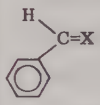
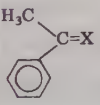
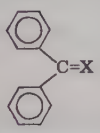
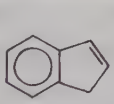
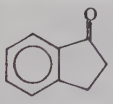
Eine analoge Zuordnung bietet sich für das von F. KLAGES und K. BOTT [19] beschriebene Tetrachlorcyclopentadienyl-phosphazin an, welches jedoch - für Cyan-cyclopentadienyl-phosphazine wurden Dipolmomente $\mu > 10$ Debye gemessen [20] - weitgehend als Azoverbindung vorliegen dürfte:

Die molare Extinktion der abgesetzten $n \rightarrow \pi^*$-Bande wird durch den Fuß der benachbarten intensiven Ladungstransfer ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Bande verfälscht. Zwischen 36600 bis 38300/cm findet sich wieder die P-Phenyl-^1L_b-Absorption (ε_m/Phenyl = 1400 l/Mol · cm). Die Solvatochromie-Effekte (Tabelle 2.21) sprechen für die getroffene Zuordnung.

Schwierig ist demgegenüber eine Zuordnung im Falle der C-Phenyl-phosphazine 2/3 und 2/4 : Im Bereich zwischen 24000-40000/cm findet sich mit Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2} > 10000$/cm jeweils nur eine Absorption, unter der sich - wie auch die in 2/3 angedeutete P-Phenyl-^1L_b-Feinstruktur zeigt - mehrere Einzelbanden verstecken. Das Elektronenspektrum in absolutem Methanol zeigt - möglicherweise durch hydrolytische Zersetzung verfälscht - starke Solvatochromie-Effekte, die insbesondere die Intensität des langwelligen Kurvenanstieges (vgl. Abb. 2.7) stark herabsetzen. Im Spektrum des dem Chromophor C_6H_5-C=N-N=PR_3 entsprechenden isokonjugierten Systems, trans-1-Phenylbutadien-1.3 [21], dominiert ebenfalls eine unstrukturierte Bande (3600 cm^{-1}/28000 l/Mol · cm), deren Halbwertsbreite bei doppelter Extinktion etwa 5000/cm beträgt. Die Einführung einer zweiten Phenylgruppe im Phosphazin 2/4 äußert sich lediglich in einer bathochromen Verschiebung $\Delta\nu_m$ = -2000/cm und einer dadurch erniedrigten molaren Extinktion des Bandenmaximums $\Delta\varepsilon_m$ = -1100 l/Mol · cm, während die Gesamtoszillatorstärke $f \sim 0.6$ in etwa konstant bleibt.

Die auch für eine Diskussion der Ketazin- und Azomethin-Spektren (3.2) zu berücksichtigenden sterischen Verhältnisse an Phenyl-methyl - und Diphenyl-methyliden-Systemen $C_6H_5(R)C{=}X$ lassen sich - wie bereits eine Zusammenstellung der Absorptionen einfacher Verbindungen ergibt (Tabelle 2.19: R = H, CH_3, C_6H_5, X = CH_2, O, N-NH_2, N-$N(CH_3)_2$) - nicht allgemein klassifizieren, da sowohl Bandenzahlen als auch -lagen und -intensitäten je nach Chromophor variieren:

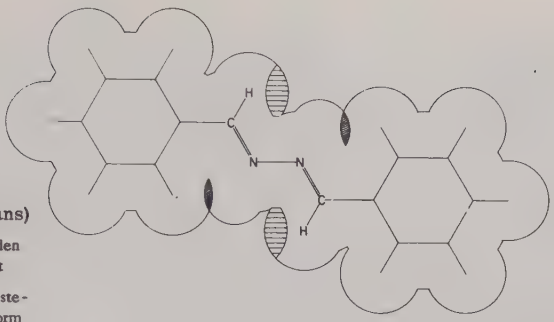
Tabelle (2.19) Bandenmaxima $[cm^{-1}]$ und -Intensitäten $[l/Mol \cdot cm]$ von $C_6H_5(R)C=X$-Verbindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen (KW) oder Alkohol (ROH). Die Indexzahlen beziehen sich auf die Literaturzitate, eingeklammerte Werte kennzeichnen Schultern $[cm^{-1}]$

=X		=O		
	KW [22, 23] 34400/570 35400/740 36600/750 40300/15000 40900/14800 47000/13700	KW [23] 30600/40 35700/1260 41100/14000 50000	ROH [27] 36900/14500 47200/11750	ROH [27] 33900/16550 45000/8500 48100/8700
	KW [24] (36000/320) 41200/10900 (46000/9000) 49100/22000	KW [23] 31300/50 36000/1000 41600/13000 50000	ROH [27] 37900/10950 48100/12000	ROH [27] 32500/2200 42600/11200 48500/11200
	KW [22] (35000/1000) 40000/11600 43000/16200 48800/44000	KW [23] 28900/120 (36300/2500) 40300/19400 50000	ROH [28] 36900/13000 45000	ROH [29] 30800/3800 41000/15800 45000
	 KW [23] 34300/105 35000/230 35700/490 38300/5300 39400/9600 40100/9800 40800/9600 45300/10700	 KW [25, 26] 30000/20 34800/2550 35200/2650 41000/10550 41300/12700		

Ein $n \rightarrow \pi^*$-Übergang findet sich nur bei den Carbonylverbindungen. Seine Intensität steigt bei Einführung des zweiten Phenylrestes mit zunehmender Verdrillung CO/C_6H_5 an (Azetophenon $\measuredangle \sim 0^0$ [30], Benzophenon $\measuredangle = 22.4^0$ [31]). Die intensive $\phi \longrightarrow$ CO-Ladungs-transfer-Bande [32] des Gesamtsystems bei $\sim$ 41000/cm bleibt lagekonstant, beim Diphenyl-Derivat überdeckt sie infolge der höheren molaren Extinktion die ^1L_b-Phenyl-Bande bei 36000/cm. Analoge Verhältnisse finden sich bei den Äthylen-Derivaten, die im kurzwelligen Bereich weitere Banden aufweisen. Von SUZUKI [33] werden für α-Methyl-styrol und 1.1-Diphenyl-äthylen durch Vergleich mit MO-Rechnungen als Verdrillungswinkel 30^0 und 50^0 angegeben. Die beiden Banden der Hydrazone $C_6H_5(R)C{=}N{-}NH_2$ - $n \rightarrow \pi^*$- und ^1L_b-Absorptionen sind unter der bathochrom verschobenen, intensiven CT-Bande bei 37000/cm zu suchen - verändern sich bei Variation von R - H, CH_3, C_6H_5 kaum. In den Dimethylhydrazonen führt die starke sterische Hinderung zwischen dem ortho-Wasserstoff des cis-Phenylringes und der $N(CH_3)_2$-Gruppe zu stark reduzierter Intensität der induktiv bathochrom verschobenen, langwelligen Absorption, während die zusätzlich erscheinende zweite Bande mit der langwelligen Verschiebung zugleich intensiviert wird. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß auch im 1.2-Dimethyl-stilben die nichtbindende Wechselwirkung zwischen jeweils cis-ständigen Methyl- und Phenylgruppen diejenige zwischen den Substituenten am gleichen C-Atom überwiegt und zu einer Herausdrehung der Phenylringe um etwa 60^0 aus der Molekülebene führt [34].

In C-diphenylsubstituierten Ketazinen wie 2/8 und 2/9 ist nach Wirkungsradienmodellen (Abb. 2.8 (c)) die sterische Hinderung zwischen dem ortho-Wasserstoff des cis-Phenylringes und dem freien Elektronenpaar des übernächsten N-Atoms ebenfalls etwas größer als die zwischen den ortho-Wasserstoffen geminaler Phenylgruppen, während im Azetophenon-Derivat 2/7 bei anti-(s)-trans-Konfiguration der 1.4-Phenyle nur geringfügige Verdrillung aus der Molekülebene erfolgen sollte. Wegen der vergleichbaren Raumbeanspruchung von CH-Einheiten (d_{C-C} = 1.54 Å, $d_{C=C}$ = 1.35 Å, d_{C-H} = 1.1 Å, r_H = 1.2 Å) und N-Atomen (d_{N-N} = 1.48 Å, $d_{C=N}$ = 1.28 Å, r_N = 0.9 Å im Abstand 1.2 Å) liegt es nahe, die in 2.9 abgebildeten Spektren der Phenyl-Ketazine mit denen entsprechender Phenyl-butadiene (Tab. (2.20) zu vergleichen.

a)

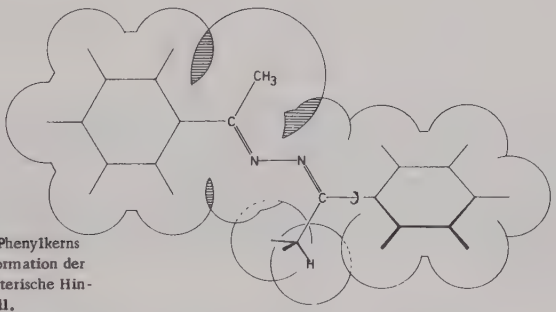


Benzalazin (anti-(s)trans)

eine sterische Hinderung zwischen den beiden Molekülhälften besteht nicht

Die waagrechte Schraffur zeigt die sterische Hinderung für die anti-cis-Form (bei gleichbleibenden Bindungswinkeln)

b)

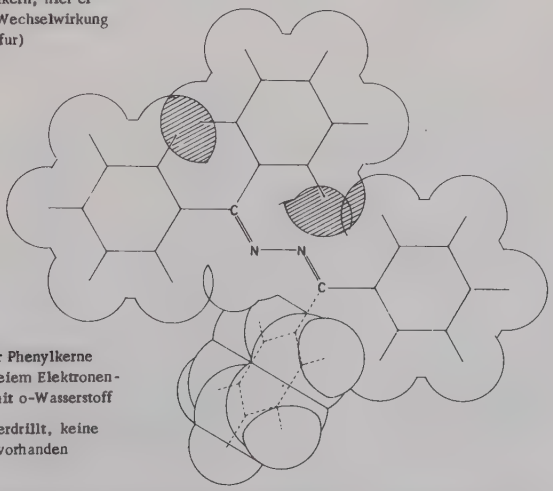


Acetophenonazin

Rechter Teil: Bei Verdrillung des Phenylkerns und spezieller Konformation der Methylgruppe wird sterische Hinderung praktisch Null.

Linker Teil: Mit ebenem Phenylkern, hier erhebliche sterische Wechselwirkung (waagrechte Schraffur)

c)



Benzophenonazin

links: planare Einstellung beider Phenylkerne zeigt starke W.W. mit freiem Elektronenpaar des Stickstoffs und mit o-Wasserstoff

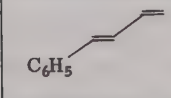
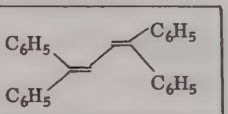
rechts: ein Phenylkern um 55° verdrillt, keine wesentliche W.W. mehr vorhanden

Abb. 2.8 a-c Wirkungsradien-Modelle für Benzal-, Acetophenon- und Benzophenon-azin

Von den für substituierte Ketazine theoretisch möglichen verschiedenen planaren Konfigurationen sind wegen der erheblichen sterischen Hinderung sämtliche cis-Formen auszuschließen. Die Zahl der in Betracht zu ziehenden trans-konfigurierten Formen ist natürlich von Art und Zahl der Substituenten abhängig; das in Abb. 2.8 (a) gezeichnete Wirkungsradienmodell des Bis(benzyliden)-azins läßt erkennen, daß nur im Falle der anti-(s)-trans-Form (Symmetriepunktgruppe C_{2h}) eine spannungsfreie koplanare Lage möglich ist. Die durch Horizontalschraffur angedeutete sterische Hinderung für die anti-(s)-cis-Form bei gleichbleibenden Bindungswinkeln sowie die erhebliche Überlappung der Wirkungsradien der beiden ortho-ständigen Phenyl-H-Atome im Falle der amphi-(s)-trans-Konfiguration lassen vermuten, daß die Energiebarriere der Rotation um die N-N-Bindung noch erheblich über dem für Butadien ermittelten Wert von 4.9 kcal/mol (Drehung um die C_2-C_3-Achse) liegt.
Wegen des größeren Raumbedarfs der Methylgruppen ist bereits für das Bis(methyl-phenyl-methyliden)-azin 2/7 keine völlig planare Konfiguration mehr möglich (vgl. Abb. 2.8 (b): Horizontalschraffur im linken Teil). Unter der Annahme einer Verdrillung des Phenylkerns um etwa 15^0 sowie einer speziellen Konformation der Methylgruppe ist auch für 2/7 eine anti-(s)-trans-Form der angenäherten Symmetrie C_{2h} denkbar (rechter Teil der Abb. 2.8 (b)).

Für das sterisch noch ungünstigere Bis(diphenyl-methyliden)-azin 2/8 sind schließlich zwei verschiedene Möglichkeiten einer spannungsarmen Konfiguration denkbar. Entweder sind beide Phenylkerne um jeweils $25\text{-}30^0$ aus der Ebene des C=N-N=C-Chromophors propellerartig herausgedreht - oder aber der syn-Phenylkern ist wesentlich stärker verdrillt (etwa $50\text{-}60^0$); dadurch kann, wie aus Abb. 2.8 (c) deutlich wird, der dem Bis(benzyliden)-azin entsprechende Molekülrest die günstige planare Lage beibehalten.

Tabelle (2.20) Absorptionsmaxima von Trans-trans-Phenylbutadienen

		
KW [21]	KW [22]	Dioxan [35]
35700/ 2900	28800/40000	27000/45000
	30400/60000	
	31700/48500	
43000/20000	43100/13200	37000/40000
45000/26000	48200/18600	

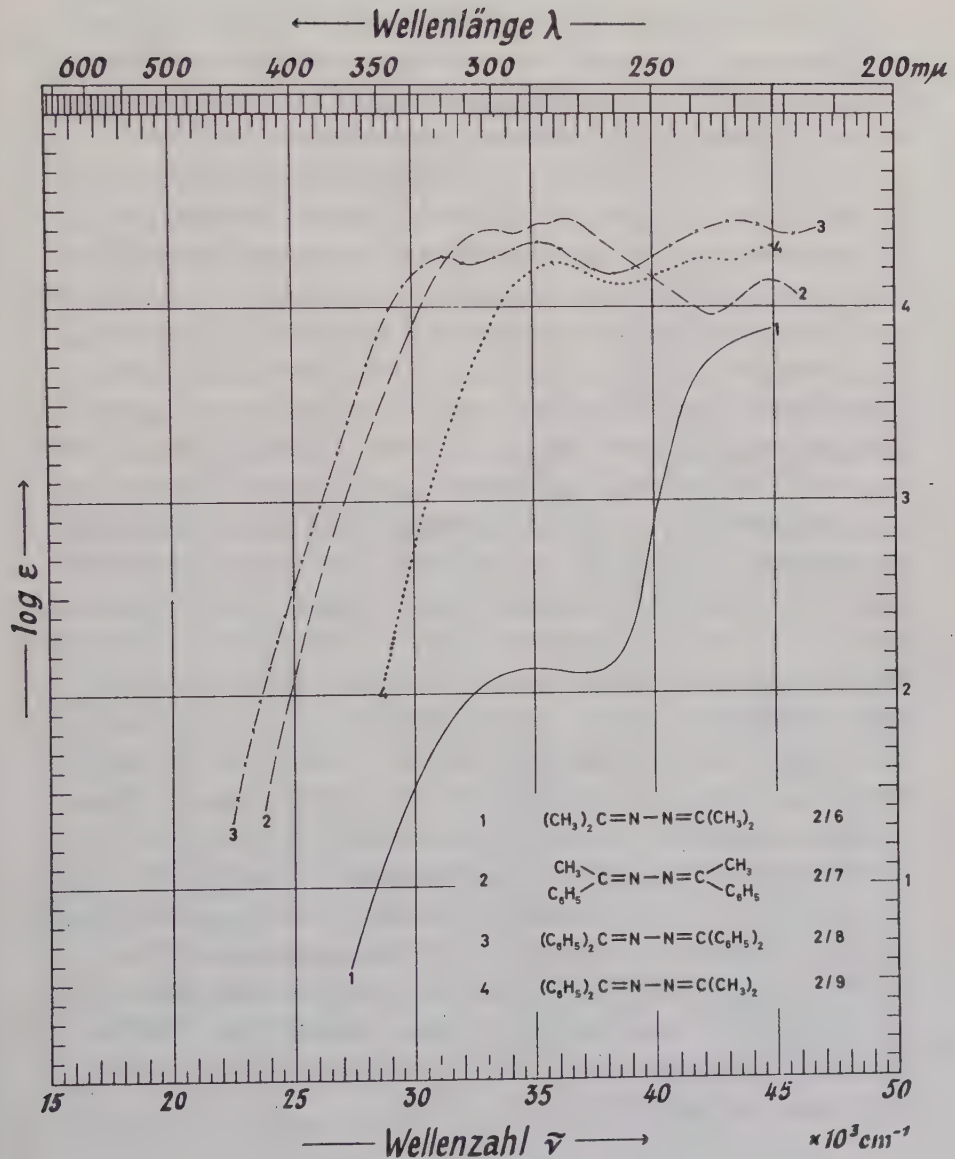


Abb. 2.9 Elektronenspektren der alkyl- und aryl-substituierten Ketazine 2/6 - 2/9 in Cyclohexan

Ein Vergleich der isokonjugierten π-Elektronen-Systeme mit den entsprechenden Stickstoff-Derivaten, d.h. solchen, in denen CH-Gruppen durch N-Atome ersetzt sind, läßt wie in analogen Fällen im langwelligen Bereich ein in etwa übereinstimmendes Absorptionsverhalten erkennen: Die Banden des Benzaldehyd-N-methyl-imins [37] (ν_1 = 36700/1600; ν_2 = 40800/15100; ν_3 = 48500/20400) gleichen in Lage und Intensität denen des Styrols (Tabelle 2.19). Erweiterung des Styrol-π-Systems um eine C=C-Doppelbindung zum 1-Phenyl-butadien führt zur langwelligen Verschiebung und Intensitätserhöhung der ^1L_a-Ladungstransfer-Bande, wie sie auch beim Übergang vom Benzaldehyd-N-methylimin zum 1.1-Diphenyl-4.4-dimethyl-Ketazin (Tabelle 2.21: 2/9) zu beobachten ist. Beim 1.4-Diphenyl-1.4-dimethyl-Ketazin 2/7 wird die 1. Absorptionsbande wie im Falle des 1.4-Diphenyl-butadiens nochmals langwellig verschoben, intensiviert und in 3 Maxima aufgespalten. Bei den Tetraphenyl-Derivaten finden sich schließlich jeweils 2 voneinander abgesetzte, unstrukturierte Banden etwa gleicher Intensität. Auch im Falle der Phenylbutadiene liegt eine Zuordnung der Elektronenübergänge bislang nicht vor, doch wird für die nichtbindende Wechselwirkung zwischen den Phenylgruppen endständiger $(C_6H_5)_2C=$ - Einheiten allgemein angenommen (vgl. z.B. [33-35], [38-43]), daß ein Ring stärker aus der Molekülebene herausgedreht wird, und daß auf diese Weise Teilchromophore entstehen, deren Absorptionen sich überlagern. Mit einer solchen Annahme wäre auch die in allen Beispielen der Tabelle 2.19 zu beobachtende langwellige Verschiebung und Intensivierung der ^1L_a/CT-Bande beim Übergang von Phenyl-methyl- zu Diphenyl-Derivaten zu deuten. Insgesamt läßt sich aus den Elektronenspektren der C-Phenyl-Phosphazine und -Ketazine wegen der vorhandenen sterischen Wechselwirkungen zur Interpretation der unterschiedlichen Absorptionen von P=N-N=P- und C=N-N=C-Chromophoren lediglich entnehmen, daß der vierfach koordinierte Phosphor(+5) auch hier die Konjugation unterbricht: Die in Tabelle 2.21 zusammengestellten elektronenspektroskopischen Daten belegen, daß die ^1L_b-Banden der P-Phenylkerne stets im Bereich zwischen 36500 - 39000/cm liegen und in den Verbindungen 2/3 oder 2/4 im Gegensatz zu 2/7 oder 2/8 das π-System nicht erweitert wird.

Tabelle (2.21) Absorptionsmaxima von Bis-Phosphinazin, Phosphazinen und Ketazinen in verschiedenen Lösungsmitteln

Nr.	Verbindung	Lösungsmittel	$n \rightarrow \pi^*$ ν_m/ε_m	$\pi \rightarrow \pi^*$ (?) ν_m/ε_m	^1L_b ν_m/ε_m	$\nu_m > 40000/cm$ ν_m/ε_m
2/1	$(C_6H_5)_3P{=}N{-}N{=}P(C_6H_5)_3$	Dioxan	(20000/600)	22700/3200 a)	36700/6600 37500/7600 38200/7400	(44500/50000)
2/2	$(C_6H_5)_3P{=}N{-}N{=}C(CH_3)_2$	C_6H_{12}	(30000/500) c)	(34700/2900)	37000/5700 38000/7600 39000/7100	(44500/27000)
		CH_3OH b)			36400/ 9200 37500/11500 38500/10500	(45000/41000)
2/3	$(C_6H_5)_3P{=}N{-}N{=}C(CH_3)(C_6H_5)$	C_6H_{12}		32700/13700	(36500/10000) (37500/ 8500)	(45400/32800)
		CH_3OH b)		(31000/ 6000)	(36500/13500) (37500/13500)	(45000/36500)
2/4	$(C_6H_5)_3P{=}N{-}N{=}C(C_6H_5)_2$	Dioxan		30700/12600		(44000/35000)
		CH_3OH b)		(34500/ 6000)	37500/ 9000	(44500/24000)
2/5	$(C_6H_5)_3P{=}N{-}N{=}C(H)(CH_3)$	C_6H_{12}	(29000/500) c)	(35000/4800)	36600/5500 37600/6000 38600/6300	(45000/20000)
		CH_3OH		(34500/3800)	36600/8100 37600/9500 38600/9800	(45000/70000)
2/6	$(H_3C)_2C{=}N{-}N{=}C(CH_3)_2$	C_6H_{12}	35400/130			(44000/7100) 49300/19500
		CH_3OH	36800/ 60			(44000/3300) 49300/15000
2/7	$(H_3C)(H_5C_6)C{=}N{-}N{=}C(C_6H_5)(CH_3)$	C_6H_{12}		33900/26500 35800/27300 36400/28000		(48800/18500)
		CH_3OH		(34000/12000) 37600/21000		(48800/23300)
2/8	$(H_5C_6)_2C{=}N{-}N{=}C(C_6H_5)_2$	C_6H_{12}		31400/18000 35500/21100		(44000/25600)
		CH_3OH		(32000/13500) 36100/19300		(42000/20000)
2/9	$(H_5C_6)_2C{=}N{-}N{=}C(CH_3)_2$	C_6H_{12}		36400/16700		(42200/17800) 49300/36400
		CH_3OH		37000/13000		(42400/14400) 49000/29800
	$(C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}{-}N{=}N{-}$ (Cl$_5$C$_5$)$^{\ominus}$	C_6H_{12}	24300/820	30600/2100	36600/4300 37600/4500 38300/3700	(45900/29000)
		CH_3OH	24700/760	29700/23500	36600/4000 37500/4300 38500/3700	(45000/28000)

( ) Schulter
a) extrapolierter Wert
b) Zersetzung (?)
c) durch Banden-Zerlegung ermittelter Wert

Das Elektronenspektrum des Tetramethyl-Ketazins 2/6 , für dessen trans-Konfiguration nach Kalottenmodellen im Gegensatz zu den C-Phenyl-Derivaten keine nichtbindenden Wechselwirkungen zu erwarten sind, zeigt bis 50000/cm drei unterscheidbare Banden: Die intensitätsschwache Absorption bei 35300/cm kann auf Grund ihrer negativen Solvatochromie einem $n \rightarrow \pi^*$-Übergang zugeschrieben werden; eine PPP-Rechnung [44] ergibt für den erlaubten (1/1)-Übergang 5.65 eV = 46000/cm. Bei ~ 44000/cm findet sich zusätzlich eine Schulter, deren Intensität weitgehend von der kurzwellig benachbarten Bande geliefert wird und in Methanol als Lösungsmittel nur die halbe molare Extinktion zeigt. Dies läßt vermuten, daß es sich hierbei um den symmetrieerlaubten ($^1A_u \leftarrow {}^1A_g$) $n_s \rightarrow \pi^*$-Übergang handelt, und daß n_a- und n_s – Term im Tetramethyl-Ketazin um etwa 7000/cm ~ 0.9 eV aufgespalten sind (vgl. Abb. 2.10).

Über Wechselwirkungen der Elektronenpaare an benachbarten Stickstoff-Atomen $n_a/n_s = (n_1 \pm n_2)/\sqrt{2}$ finden sich in der Literatur einander widersprechende Angaben: Im Falle des Azobenzols nehmen JAFFE, SI-JUNG YEH und GARDNER [45] an, daß die langwellige Absorption bei 22500/cm sowohl $n_a \rightarrow \pi^*$- als auch $n_s \rightarrow \pi^*$-Übergang enthält, während KORTÜM und RAU [46] aus Tieftemperaturspektren auf eine Separation von 1.86 eV = 15000/cm und HEILBRONNER und HASSELBACH [47] durch Vergleich mit einem überbrückten planaren Benzalanilin, dem 3.3-Dimethyl-2-phenylindolenin, auf einen Wert von 0.81 eV = 6500/cm schließen. Berechnungen für Azobenzol ergeben 1.1 eV [48] und für Diimin nach einem ab initio-Verfahren 7 eV [49]. Für die Wechselwirkung zwischen den sp^3-hybridisierten Elektronenpaaren im Hydrazin gibt TURNER [50] auf Grund von Photoelektron-Spektroskopie-Untersuchungen etwa 1 eV an, ein Wert, der mit dem obengenannten für Tetramethylketazin übereinstimmen würde.

Die für den C=N-N=C-Chromophor gefundenen spektroskopischen Anregungsenergien sind gemäß der getroffenen Zuordnung im nachstehenden Termschema eingetragen, die ebenfalls enthaltenen Werte für das C=N-System stammen aus Vakuum-UV-Messungen am Azeton-N-methylimin von NELSON und WORMANN [51].

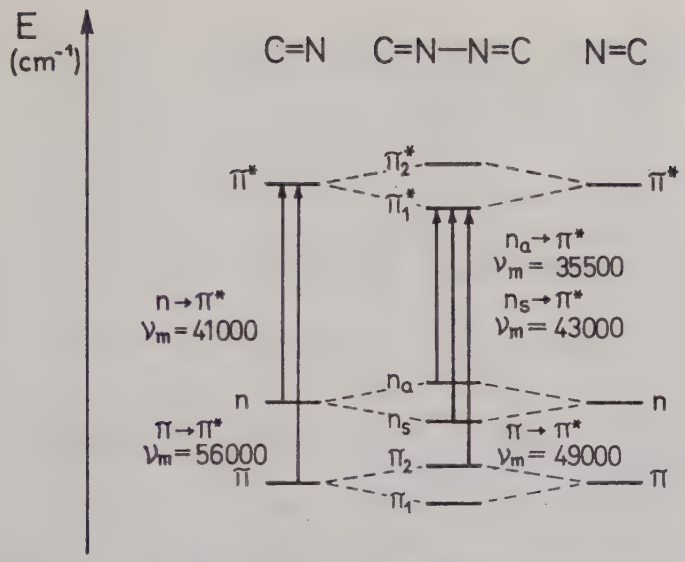
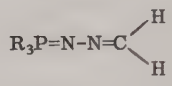
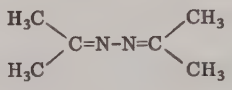


Abb. 2.10 Termschema mit spektroskopischen Anregungsenergien [cm^{-1}] für Tetramethylketazin

Durch die Lage der Energieniveaus, die unter der Annahme einer Separation von n_a- und n_s-Term von Δ = 7000/cm fixiert wurden, wird bei etwa 40000/cm ein symmetrieerlaubter (C_{2h}: $^1B_g \leftarrow {}^1B_u$), aber überlappungsverbotener $n_a \rightarrow \pi_2^*$-Übergang suggeriert, der sich im Kurvenanstieg jedoch in Anbetracht seiner vermutlich geringen Intensität nicht lokalisieren läßt.

Für die P=N-N=P- und P=N-N=C-Systeme lassen sich anhand der spektroskopischen, in Tabelle 2.22 mit den mutmaßlichen Zuordnungen nochmals zusammengestellten Daten keine analogen Termschemata zeichnen, da die Absorption des P=N-Chromophors im Vakuum-UV-Bereich liegt: So zeigt P-Tri(n-butyl)-N-methyl-phosphazen [52] bis 50000/cm lediglich einen Intensitätsanstieg.

Tabelle (2.22) Vermutliche $n \rightarrow \pi^*$- und $\pi \rightarrow \pi^*$-Absorptionen $[cm^{-1}]$ in P=N-N=P-, P=N-N=C- und C=N-N=C-Chromophoren.
Eingeklammerte Daten beziehen sich auf Schultern oder durch Bandenzerlegung erhaltene Werte

Nr.	Verbindung	$n-\pi^*$ (?)	$\pi-\pi^*$
2/1	$R_3P=N-N=PR_3$	(20000/600)	22700/ 3200
2/5		(29000/500)	(35000/ 4800)
2/6		35900/130	49300/19500

Der infolge der vorstehend angenommenen Zuordnung resultierende Trend läßt sich durch geeignete Parametrisierung im einfachen HMO-Schema reproduzieren. Mit den aus Elektronegativitäts-Differenzen abgeschätzten Werten h_X und den auf Plausibitätsannahmen basierenden Werten k_{XX} bzw. k_{CX}

$$\begin{aligned} h_{N^\bullet} &= 0.5 & k_{NN} &= 0.8 \\ h_{P^\bullet} &= -0.5 & k_{PN} &= 0.7 \\ & & k_{CN} &= 1.0 \end{aligned} \qquad (2.23)$$

führen Rechnungen an Vierzentren - Modellen zu den im Diagramm (Abb. 2.11) wiedergegebenen vorwiegend konjugativen ((a): alle $h_X = 1$), vorwiegend induktiven ((b): alle $k_{XX} = 1$) sowie den Gesamteffekten (c). Das n-Niveau wurde über einen ω-Ansatz

$$n \equiv \alpha_N = \alpha_N^0 + (1 - q_N) \cdot \omega \left[\beta_0\right] \qquad (2.24)$$

näherungsweise ermittelt. Das Termschema (Abb. 2.11 c) gibt die Erniedrigung der $n \rightarrow \pi^*$- und $\pi \rightarrow \pi^*$-Anregungsenergien in der Reihenfolge C=N-N=C > C=N-N=P > P=N-N=P qualitativ wieder.

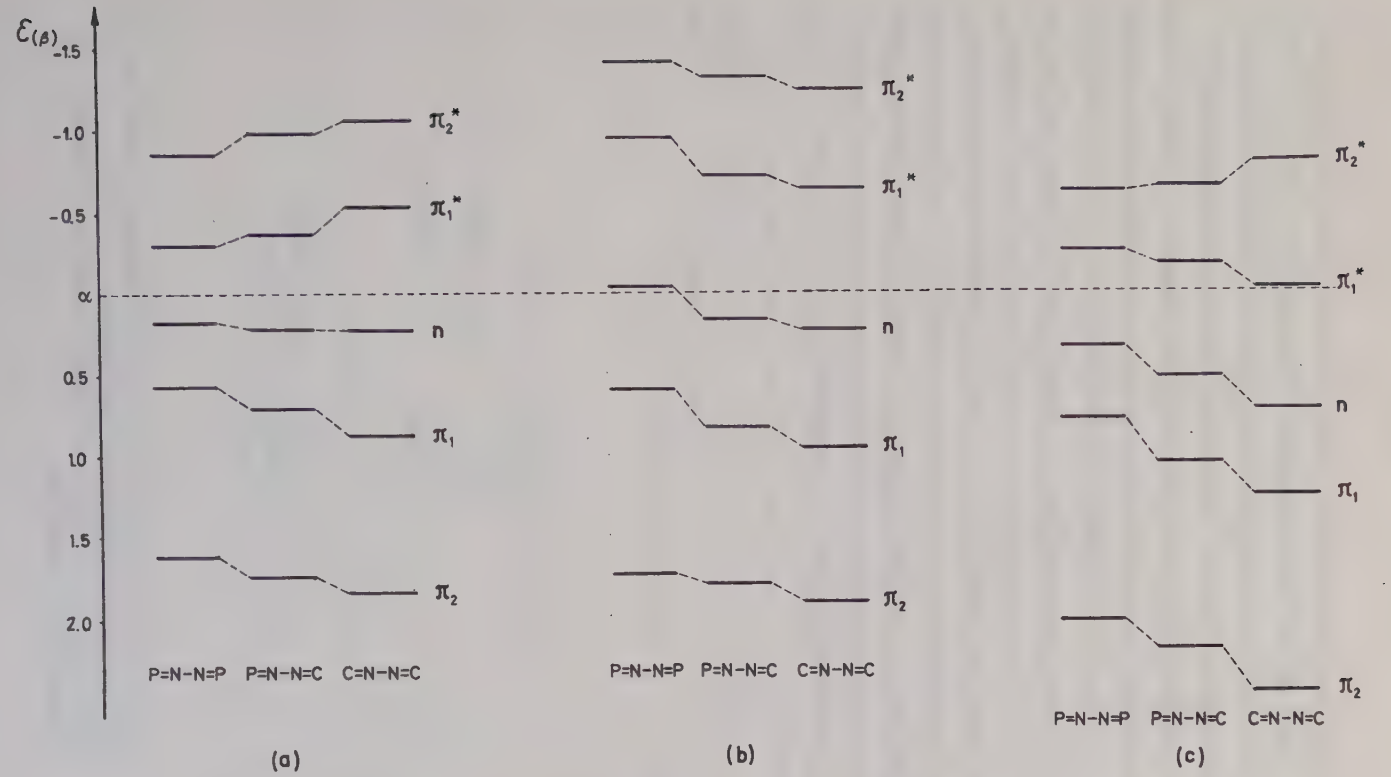


Abb. 2.11 Qualitative MO-Diagramme für vorwiegend konjugative (a), vorwiegend induktive (b) und Gesamt-Effekte in Vierzentrenmodellen in Abhängigkeit der Parameter (2.23)

Gegen eine solche vereinfachende Argumentation lassen sich jedoch zahlreiche Gründe anführen: So wurde für die N-N-Bindung in allen Fällen der Parameter $k_{NN} = 0.8$ eingesetzt, obwohl die Wechselwirkung zwischen C=N und P=N-Einheiten wahrscheinlich verschieden groß ist, da in der schwächeren P=N-Bindung die Ladungsdichte am Stickstoff und damit die Abstoßung zwischen den beiden N-Atomen - entsprechend einer längeren N-N-Bindung - größer sein sollte. Außerdem wurde die möglicherweise über den Spektren-Typ entscheidende Aufspaltung zwischen n_a- und n_s-Term vernachlässigt, die aus dem Tetramethylketazinspektrum zu folgern ist und die besonders im Falle der negativierten P=N-N=P-Stickstoffe eine wesentliche Rolle spielen könnte. Aus diesen und anderen Gründen sei abschließend ein von dem in 2.2 abgebildeten abweichendes qualitatives Termschema zur Diskussion gestellt, in welchem die Annahme konstanter n-Terme durch eine n_a/n_s-Aufspaltung ersetzt ist und das in gleicher Weise die gegenüber den Ketazinen stark erniedrigte Anregungsenergie der längstwelligen Übergänge im P=N-N=P-Chromophor und damit die granatrote Farbe des Bis-phosphinazins 2/1 erklären würde:

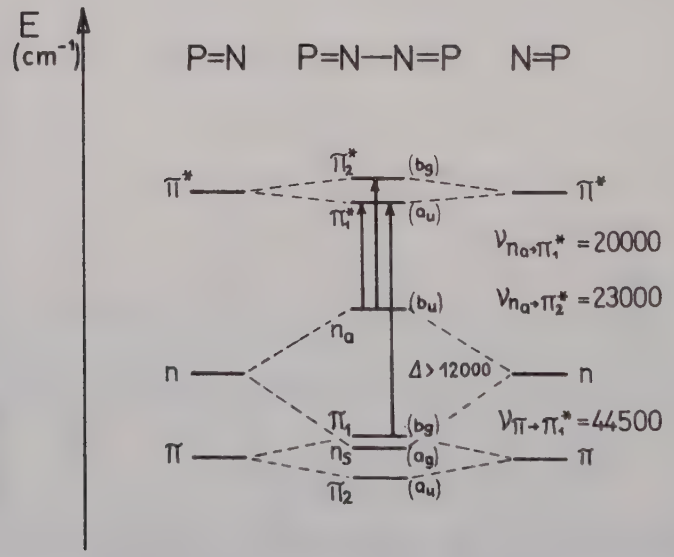


Abb. 2.12 Qualitatives Termschema für eine schwache Kopplung zwischen zwei P=N-Einheiten mit starker n_a/n_s-Aufspaltung
In Klammern sind die irreduziblen Darstellungen der Symmetrie-Punktgruppe C_{2h} angegeben.

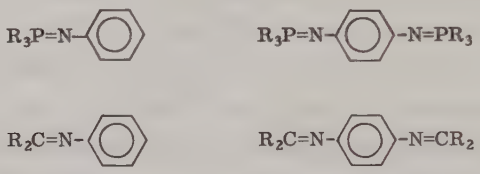
Nach Abb. 2.12 wären die beiden langwelligen Banden einem symmetrieverbotenen ($^1B_g \leftarrow {}^1A_g$) $n_a \rightarrow \pi_1^*$ -Übergang und einem symmetrieerlaubten ($^1A_u \leftarrow {}^1A_g$), jedoch gleichfalls überlappungsverbotenen $n_a \rightarrow \pi_2^*$ -Übergang zuzuordnen. Über die Lage des symmetrieerlaubten $n_s \rightarrow \pi_1^*$- bzw. die des verbotenen $n_s \rightarrow \pi_2^*$-Überganges sind wegen der im Elektronenspektrum folgenden P-Phenyl-^1L_b-Absorptionen keine Aussagen möglich, doch muß die n_a/n_s-Aufspaltung mehr als 12000/cm (der Differenz von 23000/cm bis zum Bandenanstieg bei 35000/cm) betragen.

Zwischen den beiden qualitativen Term-Schemata mit starker oder geringer P=N-Kopplung bzw. kleiner oder großer n_a/n_s-Aufspaltung (Abb. 2.2 und 2.12) sollte sich anhand der $n \rightarrow \pi^*$- und $\pi \rightarrow \pi^*$-Anregungsenergien von Tetraalkyl-phosphazenen $R_3P{=}N{-}R$ entscheiden lassen, sofern diese im Vakuum-UV-Bereich eindeutig [49] zuzuordnen sind. Von den vorstehenden spektroskopischen Daten scheint die negative Solvatochromie des langwelligen Bandenanstieges der Phosphazine 2/2 und 2/5 (vgl. Abb. 2.7) für den letzteren Typ, der bei 30000/cm zuzuordnende $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang im Cyclopentadienyl-phosphazin, in dem die Kopplung zwischen den P=N- und N=C-Einheiten nach (2/19) verstärkt sein sollte, für den ersteren Typ analoger Termschemata für das P=N-N=C-System zu sprechen.

3. Untersuchungen an Phosphinimin- und Azomethin-Derivaten von Anilin und p-Phenylendiamin

3.1 N-Phenyl-Phosphinimine und -Azomethine

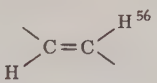
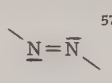
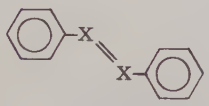
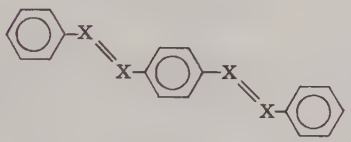
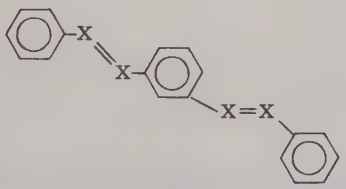
Zu einem weiteren Vergleich der Strukturelemente P=N und C=N bietet sich unter anderem die N-seitige Kopplung mit einem Phenylring an, die zu N-Phosphinimin- und N-Azomethin-Derivaten führt:



(3.1)

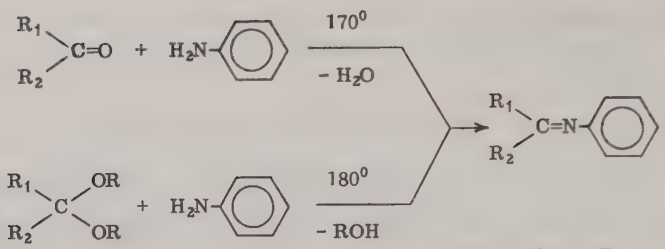
Für R = C_6H_5 sind in den Elektronenspektren der einzelnen Verbindungstypen infolge der Konjugationshinderung durch den vierfach koordinierten Phosphor (+5) wiederum charakteristische Unterschiede wie z.B. die ^1L_b-Bande der P-Phenylgruppen zu erwarten. Des weiteren sollte die folgende Annahme überprüft werden: Die Verdrillung des N-Phenylringes im Benzalanilin wird außer dem Van-der-Waals-Kontakt des ortho-Phenyl mit dem CH-Wasserstoff auch durch die Kompensation der erniedrigten π-Delokalisierungsenergie infolge der partiellen Einbeziehung des freien Elektronenpaares in das π-System des N-Phenylringes begünstigt [36 47 53 54]. Andererseits läßt sich z.B. in Silicium-Verbindungen eine starke Wechselwirkung zwischen unbesetzten d-Zuständen und freien Elektronenpaaren benachbarter Atome nachweisen [55], die wegen des senkrecht zur P=N-(d_{yz}/p_z)-Bindung stehenden d_{xz}-Orbitals auch in den Phosphor-Verbindungen (3.1) möglich wäre und dann im Extremfall zu Cumulen-analogen Teil-Chromophoren P=N und P=N-C_6H_5 führen würde. Ein solcher Effekt sollte sich auch im Betrag der Störung des p-Phenylendiamin-Systems wiederfinden, obwohl die nachstehend aufgeführten Daten für die einzige variable $\pi \rightarrow \pi^*$-Bande von Styryl- und Phenylazo-Benzolen nur geringfügige Änderungen erwarten lassen.

Tabelle (3.2) Absorptionsmaxima (cm^{-1}) und molare Extinktionen (l/Mol · cm) der langwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$-Anregungen von Styryl- und Phenylazo-Benzolen

	 ν_m/ε_m	 ν_m/ε_m
	32600/27000	31400/21000
	29600/60000	27800/43000
	32400/54000	31300/34000

3.2 Darstellung von Phosphinimin- und Azomethin-Derivaten des Anilins und p-Phenylendiamins

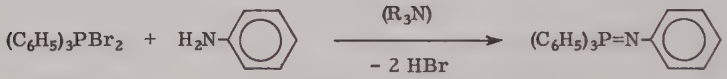
Im Gegensatz zu aliphatischen Ketonen [58] [59] kondensieren aromatische Ketone sowie aliphatische und aromatische Aldehyde mit primären aromatischen Aminen bei erhöhter Temperatur zu Azomethinen. So ergibt einfaches Erhitzen von Anilin mit Benzaldehyd oder Benzophenon die Derivate 3/1 und 3/3 ; für 3/2 empfiehlt sich der Umweg über das Acetophenon-diäthylacetal:



(3.3)

Nr.	R_1	R_2
3/1	H	C_6H_5
3/2	CH_3	C_6H_5
3/3	C_6H_5	C_6H_5

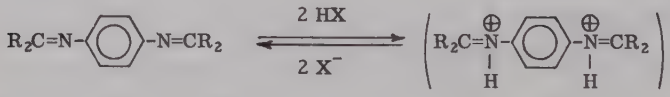
Das N-Phenyl-Phosphinimin erhält man günstig aus Triphenylphosphordibromid und Anilin [60]:



(3.4)

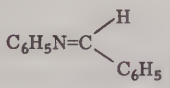
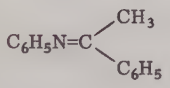
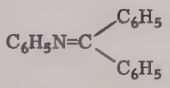
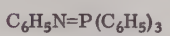
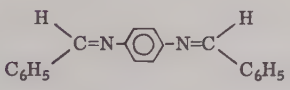
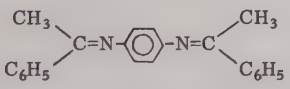
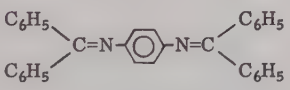
Die entsprechenden p-Phenylendiamin-Derivate 3/5 - 3/8 werden auf gleichen Wegen hergestellt und finden sich mit Farbe, Schmelzpunkt sowie erzielter Ausbeute ebenfalls in der nachstehenden Tabelle (3.6) aufgeführt.

Während N-Phenyl-phosphinimine im allgemeinen gegen verdünnte Säuren und Laugen stabil sind [61], zersetzen sich Azomethine in wäßrig-saurem Medium mehr oder weniger rasch; jedoch lassen sich in wasserfreien Säuren in reversibler Reaktion definierte Protonierungsprodukte fassen [62].



(3.5)

Tabelle (3.6) Angaben zu den dargestellten Azomethin- und Phosphinimin-Derivaten von Anilin und p-Phenylendiamin

Nr.	Verbindung	Farbe	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)
3/1		farblos	49	90
3/2		blaßgelb	41	92
3/3		blaßgelb	113	86
3/4		farblos	132	85
3/5		farblos	139	90
3/6		blaßgelb	212	81
3/7		tiefgelb	179	27
3/8		goldgelb	246	69

3.3 Vergleich der Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der Anilin- und der p-Phenylendiamin-Derivate sind getrennt in Abb. 3.1 und 3.2 wiedergegeben, die zugehörigen Daten finden sich in Tab. (3.7) zusammengestellt.

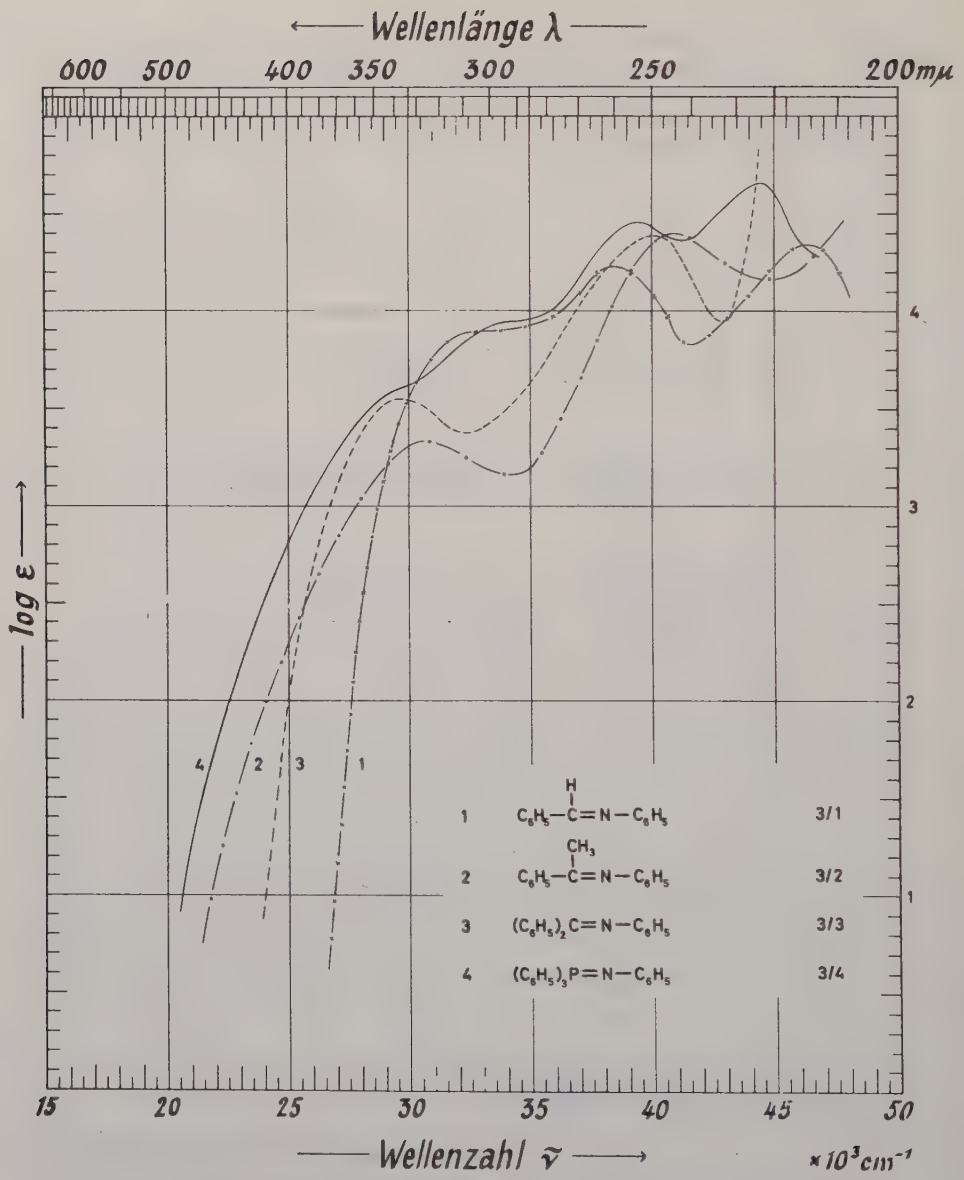


Abb. 3.1 Elektronenspektren von Azomethin- und Phosphinimin-Derivaten des Anilins in Cyclohexan

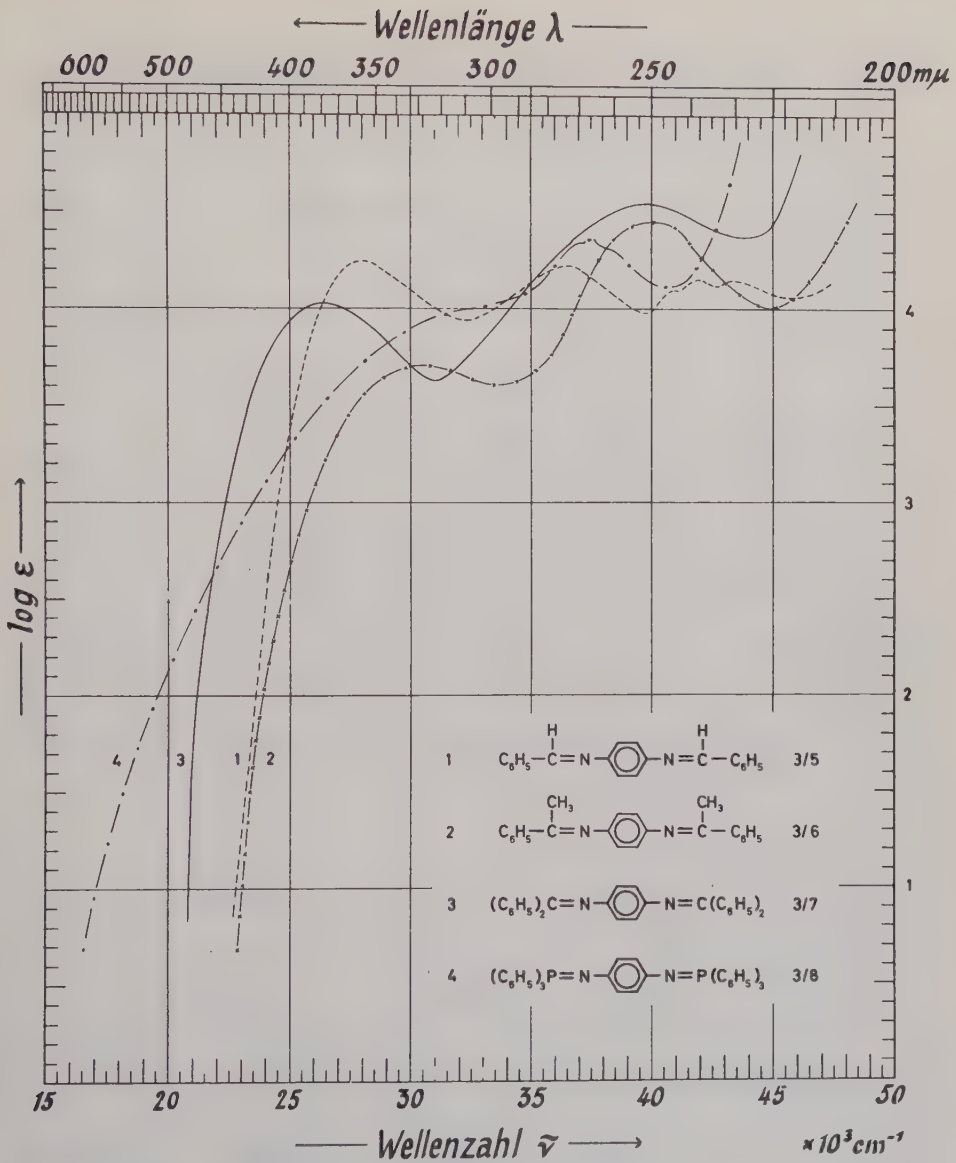
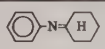
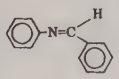
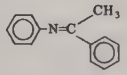
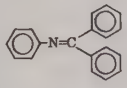
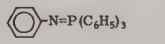
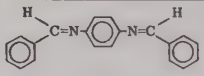
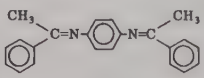
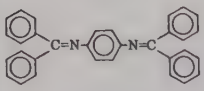


Abb. 3.2 Elektronenspektren von Azomethin- und Phosphinimin-Derivaten des p-Phenylendiamins in Cyclohexan

Tabelle (3.7) Bandenmaxima (cm^{-1}) und molare Extinktionen (l/Mol · cm) der dargestellten N-Phenyl-Azomethine und -Phosphinimine in Cyclohexan und Methanol

Nr.	Verbindung	Lsm.	I	II		III
		C_6H_{12}	35300/2000			44250/9600
		CH_3OH	36600/2100			46300/10700
3/1		Dioxan	31800/8400		38000/18600	(42600/11200) (45500/16300)
		CH_3OH	32300/8400		39200/17300	
3/2		C_6H_{12}	30900/2100		41000/23100	
		CH_3OH	33000/1900		41000/23400	(48800/55400)
3/3		C_6H_{12}	29100/3600		40000/26500	
		CH_3OH	30300/5100		40800/32400	
3/4		C_6H_{12}	(29000/4000)	(34000/9000)	39500/28500	44400/37800
		CH_3OH [a]	(33000/2300)	36200/5000 37200/5900 38200/6150	(44300/32000)	48600/70000
3/5		C_6H_{12}	28000/18200		36500/16500	
		CH_3OH	28700/24800		37200/21300	
3/6		C_6H_{12}	28600/6200		39200/37300	
		CH_3OH	30500/5200		39900/28600	
3/7		C_6H_{12}	26300/10500		40000/33700	
		CH_3OH	27500/11300		39700/37000	
3/8		C_6H_{12}	(32000/10000)	36800/21700 37600/22800 38500/20300		44900/52400
		CH_3OH	(34000/6500)	36800/14400 37600/14600 38500/14800		44900/39300

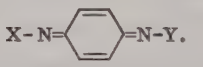
( ) Schultern; [a] Zersetzung (?)

Die Elektronenspektren erlauben bezüglich einer zusätzlichen d/n-Wechselwirkung in den Phosphinimin-Derivaten 3/4 und 3/8 keine Aussage: Unter den wenig ausgeprägten langwelligen Absorptionsanstiegen verbergen sich - wie die Schultern andeuten - mehrere Banden deren Zahl, Lage und Extinktion im vorliegenden Fall auch durch näherungsweise Kurvenzerlegung nicht zu ermitteln ist. In den Azomethin-Derivaten zeigen vor allem die beiden längstwelligen Banden charakteristische Unterschiede, die sich auf die unterschiedliche Verdrillung der C-Phenylkerne sowie den induktiven Effekt der Methylgruppe zurückführen lassen (vgl. Kapitel 2.3). Während das zum Vergleich in Tab. (3.6) ebenfalls aufgeführte Cyclohexanon-anil infolge weitgehender Ausdrehung des N-Phenylringes den Spektrentyp des Anilins [47] ν_1 = 35000/1900; ν_2 = 43000/19100 [23] aufweist, dominiert im Benzalanilin 3/1 eine neue Bande bei 37800/cm mit einer molaren Extinktion von 18600 (l/Mol · cm), die demzufolge einer Anregung des Benzal-Teilchromophors zuzuordnen ist. Beim Übergang zum Acetophenon- 3/2 und Benzophenon-Derivat 3/3 wandert die erste Bande unter Intensitätserniedrigung langwellig, die zweite unter Intensitätserhöhung kurzwellig. Analoge Verhältnisse finden sich auch bei den p-Phenylendiamin-Derivaten 3/5 - 3/7 (p-Phenylendiamin [23]: ν_1 = 31800/2000; ν_2 = 40600/3500), wobei neben der langwelligen Bandenverlagerung vor allem die etwa verdreifachte Intensität der ersten Bande für eine gewisse Wechselwirkung über den Phenylring spricht (vgl. Tab. 3.2).

4. Untersuchungen an N-substituierten p-Chinonmono- und -diimiden

4.1 HÜCKEL-MO-Diagramm für das p-Chinondiimid-System

Informationen über das spektroskopische Verhalten von C=N- bzw. P=N-Teilchromophoren sind durch Vergleich entsprechender Ketazine und Phosphazine (Kap. 2), sowie von N-Phenylazomethinen und -phosphiniminen (Kap. 3) wegen der zunächst undurchsichtigen Substituenten-Effekte nur begrenzt zugänglich. Daher sollten diese an einem einfachen π-System vom Typ R-N=C---π---C=N-R getrennt untersucht werden, bei dem der zentrale Chromophor nach Möglichkeit eine geringe Zentrenzahl und daher ein übersichtliches Energieniveauschema und Elektronenspektrum aufweist. Ferner sollten die vorliegenden Derivate hinsichtlich des Konjugationsverhaltens eine Mittelstellung zwischen direkt (2.4) sowie über aromatische Cyclen gekoppelten C=N-Systemen einnehmen. Diese Forderungen schienen im gekreuzt-konjugierten 8-Zentren-System des Chinondiimid-Chromophors mit stark alternierenden Bindungslängen ($d_{C=C}$ = 1.32 Å, d_{C-C} = 1.46 Å) und einem dem Benzochinon vergleichbaren Elektronenspektrum erfüllt:



(4.1)

Vereinfachte Symmetriebetrachtungen an Hand eines HÜCKEL-MO-Termschemas scheinen dabei Vorhersagen hinsichtlich einer Klassifizierung der zu erwartenden Spektrentypen in Abhängigkeit von den variierten Substituenten X/Y zu erlauben:

Das Elektronenspektrum des p-Benzochinons (Symmetrie D_{2h}) ist durch einen symmetrie- und überlappungsverbotenen $n \rightarrow \pi^*$-Übergang (22800/cm; ε_m = 23) sowie einen symmetrieverbotenen (Schulter bei 34600/cm; ε_m = 340) und einen erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang (40900/cm; ε_m = 23700) [63] gekennzeichnet. Eine entsprechende D_{2h}-Symmetrie des lokalen p-Chinondiimid-Chromophors dürfte sich demgegenüber nur in wenigen symmetrisch substituierten Derivaten (X = R?) finden; in den meisten Fällen ist je nach Substituent X und sterischer Verdrillung um die N-X-Achse die Gesamtsymmetrie auf C_{2h}, C_{2v} oder C_s erniedrigt. Hinsichtlich der elektronischen Übergangsverbote ist an Hand eines einfachen Termschemas für D_{2h}- und C_{2h}-Symmetrie eine Bandenfolge von einer verbotenen, einer erlaubten, zwei verbotenen und einer weiteren erlaubten zu erwarten, während für C_{2v}- und C_s-Symmetrie lediglich der $n \rightarrow \pi^*$-Übergang nach wie vor einem Verbot unterliegt. Eine in Anlehnung an

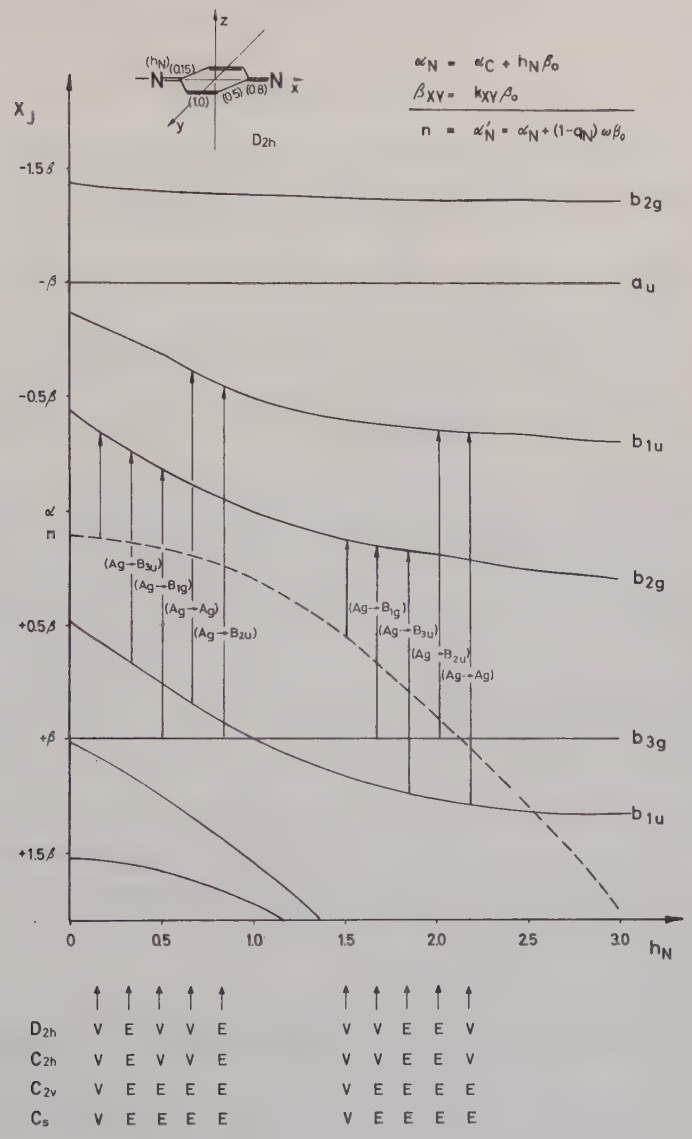


Abb. 4.1 HÜCKEL-MO-Eigenwerte des p-Chinondiimids bei h_N-Variation (Symmetrieregeln bezüglich der Übergänge: V = Verboten, E = Erlaubt)

ORGEL [64] durchgeführte HÜCKEL-MO-Rechnung für p-Benzochinondiimin mit den Parametern

$$h_{C(=N)} = 0.15 \qquad k_{C=C} = 1.0$$
$$h_{N} = 0.0\text{-}3.0 \qquad k_{C-C} = 0.5 \qquad (4.2)$$
$$k_{C=N} = 0.8$$

und dem über einen ω-Ansatz [65] einbezogenen n-Niveau:

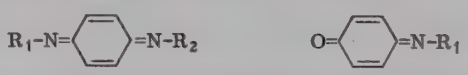
$$n \equiv \alpha'_N = \alpha_N + (1 - q_N)\ \omega\beta_o \qquad (\omega = 1.4) \qquad (4.3)$$

ergab das in 4.1 abgebildete Termschema.

Den unterschiedlichen induktiven Substituenteneinflüssen wurde näherungsweise durch Variation der Stickstoff-Coulomb-Integrale $\alpha' = \alpha_N + h_N\beta_0$ Rechnung getragen. Wie aus 4.1 ersichtlich, sollte mit zunehmender Elektronegativität von R ($h_N = 0.0\text{-}3.0$) durch die Überschneidung b_{3g}/b_{1u} ein Wechsel in der Folge erlaubter und verbotener Banden bei D_{2h}- bzw. C_{2h}-Symmetrie auftreten. Infolge der alternierenden Ring-Parameter $k_{C=C}$ und k_{C-C} tauschen der π_2^* (b_{1u})- und π_3^* (a_u)-Term ihre Reihenfolge, worauf hier besonders hingewiesen sei (vgl. [64]).

Eine Analyse der Elektronenspektren der bislang bekannten und vorwiegend von R. ADAMS [66] untersuchten Derivate des p-Chinondiimids stieß vermutlich wegen der durch die Substituenten bedingten unterschiedlichen Symmetrie auf Interpretationsschwierigkeiten: "Because of the modification of the p-quinone-diimide-conjugated system by the substituents on the nitrogen atom, the characteristic absorption for the basic nucleus could not be determined".

Eine systematische Untersuchung der Substituenten-Effekte an Hand eines ausgewählten, umfangreichen Vergleichsmaterials, sollte Aussagen über den Chinondiimid-Chromophor und damit eine Bandeninterpretation ermöglichen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit etwa 40, größtenteils unbekannte, symmetrische($R_1 = R_2$) und unsymmetrische($R_1 \neq R_2$) Derivate



(4.4)

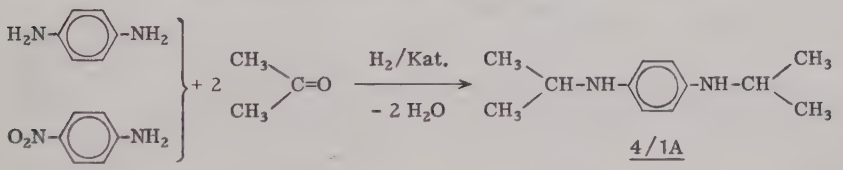
des p-Chinondiimids, sowie des p-Chinonmonoimiids dargestellt und ihre Elektronenspektren aufgenommen.

4.2 Darstellung und Eigenschaften der p-Chinondiimid-Derivate

4.21 Symmetrisch N.N'-disubstituierte p-Chinondiimide

N.N'-disubstituierte p-Chinondiimide lassen sich in den meisten Fällen durch Dehydrierung der entsprechenden p-Phenylendiamid-Derivate (A) gewinnen, deren Darstellungsverfahren daher im folgenden zuerst beschrieben werden.

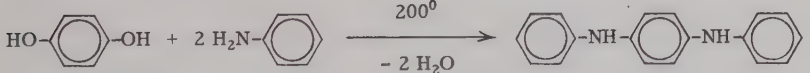
Für N.N'-Dialkyl-Derivate, die durch direkte Umsetzung von p-Phenylendiamin mit Alkylchloriden nicht zugänglich sind, empfiehlt sich das Verfahren der reduktiven Alkylierung [67] von p-Phenylendiamin oder p-Nitranilin mit aliphatischen Ketonen oder Aldehyden und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, z.B. eines 3:2-Gemisches aus Platin(IV)-oxid und Tierkohle mit 5 % Palladium:



(4.5)

4/1A

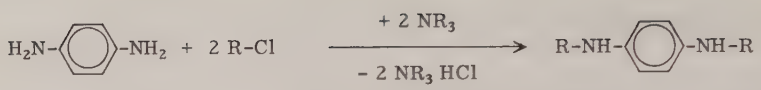
Primäre aromatische Amine kondensieren im Gegensatz zu aliphatischen Aminen beim Erhitzen mit Hydrochinon unter Bildung von N.N'-Diaryl-substituierten p-Phenylendiaminen [68].



(4.6)

4/2A

Um Acylgruppen einzuführen, erhitzt man zweckmäßigerweise p-Phenylendiamin mit den entsprechenden Säurechloriden in Gegenwart einer Base [69]



(4.7)

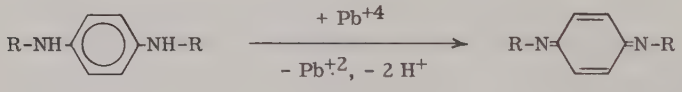
R: $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$

4/3A 4/4A 4/5A 4/6A

$-P(C_6H_5)_2$

4/7A 4/8A 4/9A 4/10A

Oxydation der so erhaltenen N.N'-disubstituierten p-Phenylendiamine führt bei 50^0 unter Stickstoffatmosphäre zu den entsprechenden p-Chinondiimid-Derivaten. Unter den zur Verfügung stehenden Oxydationsmitteln[70] bewährte sich Blei(IV)-acetat, in einigen Fällen genügte bereits Blei(IV)-oxid:



(4.8)

4/1A - 4/10A 4/1 - 4/10

R: $-CH(CH_3)_2$ $-C_6H_5$ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$

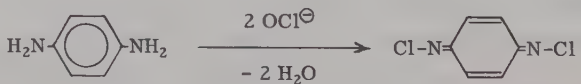
4/1 4/2 4/3 4/4 4/5 4/6

-Tosyl $-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$ $-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_6H_5)_2$ $-P(C_6H_5)_2$

4/7 4/8 4/9 4/10

Unter Umgehung der p-Phenylendiamin-Stufe werden folgende Verbindungen gewonnen:

N.N'-Dichlor-p-Chinondiimid erhält man bequem durch Oxydation von p-Phenylendiamin mit alkalischer Hypochloritlösung [71]:



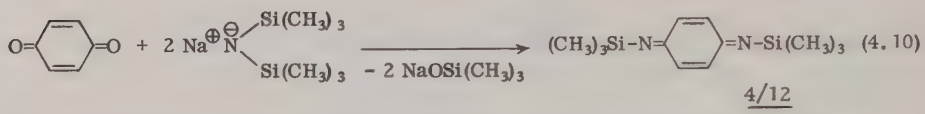
(4.9)

4/11

Tabelle (4.12) Eigenschaften der symmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinon-diimide vom Typ R-N=⟨⟩=N-R

Nr.	R	Verfahren	Farbe Form	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)
4/1	$-CH(CH_3)_2$	A	orange Nadeln	85	61
4/2	$-C_6H_5$	A	rote Nadeln	93	189
4/3	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	A	hellgelbe Nadeln	43	74 Zers.
4/4	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	A	goldgelbe Nadeln	73	143 Zers.
4/5	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$	A	hellgelbe Prismen	88	90
4/6	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	A	ockerfarb. Kristalle	94	133
4/7	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	A	zitronen-gelbe Ndln.	93	206
4/8	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	A	goldgelbe Würfel	83	205 Zers.
4/9	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_6H_5)_2$	A	gelbe Prismen	67	149 Zers.
4/10	$-P(C_6H_5)_2$	A	gelbe Nadeln	47	207 Zers.
4/11	-Cl	B	blaßgelbe Nadeln	76	127 Zers.
4/12	$-Si(CH_3)_3$	C	tiefrote Nadeln	73	100 Zers.
4/13	-OH	D	hellgelbe Nadeln	88	230 Zers.

N.N'-Bis(Trimethylsilyl)-p-Chinondiimid [72] wird aus p-Chinon mit Natrium-Bis(Trimethylsilyl)-Amid in Benzol bei 80° unter nachgereinigtem Stickstoff dargestellt:

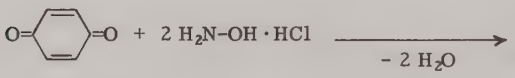


(4.10)

4/12

Das extrem hydrolyseempfindliche Produkt läßt sich durch Destillation reinigen.

N.N'-Dihydroxy-p-chinondiimin 4/13 ist durch Umsetzung von p-Chinon mit Hydroxylamin-Hydrochlorid in verdünnter salzsaurer Lösung gut zugänglich:



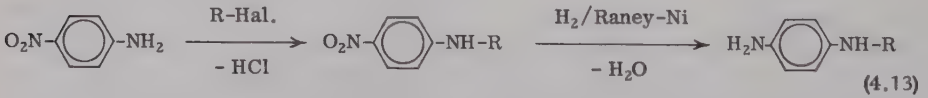
(4.11)

4/13

Das gelbe 4/13 enthält gewöhnlich Kristallwasser, das an trockener Luft jedoch rasch abgegeben wird.
Die synthetisierten symmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinondiimid-Derivate sind mit Ausbeuten und Eigenschaften in der Tabelle (4.12) zusammengefaßt.

4.22 Unsymmetrisch N.N'-disubstituierte p-Chinondiimide

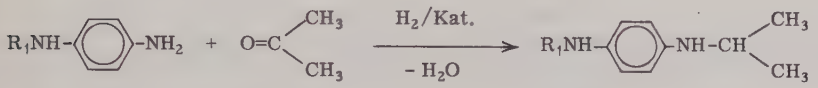
Bei den in 4.21 für symmetrisch N.N'-disubstituierte p-Phenylendiamine beschriebenen Verfahren läßt sich in keinem Fall ein Monosubstitutionsprodukt isolieren. Zur Synthese der unsymmetrisch N.N'-disubstituierten Derivate muß man diese daher stets gesondert darstellen. Als gut geeignet erweist sich hierfür die Substitution und anschließende Reduktion des p-Nitranilins:



(4.13)

R:	$-C_6H_5$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	-Tosyl
Hal:	-Br	-Cl	-Cl	-Cl

Der zweite - N'-ständige - Substituent läßt sich nun mit Hilfe der in 4.21 beschriebenen Verfahren der reduktiven Alkylierung (4.14), der Acylierung (4.15) oder der Kondensation mit Phenolen (4.16) einführen:



(4.14)

R_1: $-C_6H_5$ (4/14A), $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ (4/15A), $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$ (4/16A)

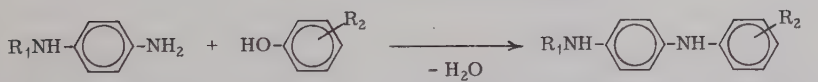
(4.15)

R_1: $-C_6H_5$ R_2: $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ (4/17A), $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$ (4/18A), $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$ (4/19A), $-SO_2-C_6H_4-CH_3$ (4/20A), $-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$ (4/21A), $-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_6H_5)_2$ (4/22A), $-P(C_6H_5)_2$ (4/23A)

R_1: $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ R_2: $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$ (4/24A), $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$ (4/25A), $-SO_2-C_6H_4-CH_3$ (4/26A), $-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$ (4/27A)

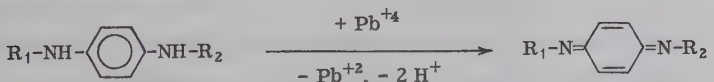
R_1: $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$ R_2: $-SO_2-C_6H_4-CH_3$ (4/28A), $-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$ (4/29A)

R_1: $-SO_2-C_6H_4-CH_3$ R_2: $-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$ (4/30A)



(4.16)

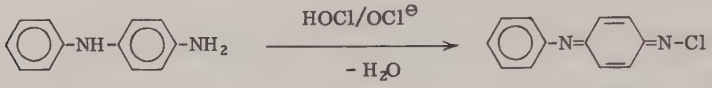
Oxydation mit Blei(IV)-acetat liefert in jedem Fall die gewünschten unsymmetrischen N.N'-Chinondiimide:



(4.17)

4/14A - 4/30A → 4/14 - 4/30

Die Darstellung der unsymmetrischen N-Chlor-p-Chinondiimide durch Hypochlorit-Oxydation der monosubstituierten Derivate analog (4.9) gelang bisher nur im Fall des N-Chlor-N'-Phenyl-p-Chinondiimids [73]:

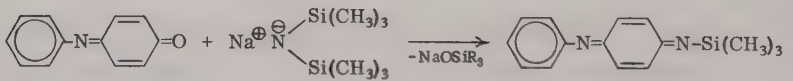


(4.18)

4/31

Hierbei ist wegen der starken pH-Abhängigkeit der Reaktion durch Zugabe eines NaH_2PO_4/Na_2HPO_4-Puffers der pH = 7.1 genau einzuhalten. Die anderen monosubstituierten p-Phenylendiamine zeigten unter gleichen Reaktionsbedingungen zwar kurzfristig Farbreaktionen, doch schieden sich aus den Lösungen bald zähe schwarze Öle ab. An dieser Stelle sei vermerkt, daß die N-Chlor-p-Chinondiimide 4/11 und 4/31 weder Substitutionsreaktionen nach WURTZ noch Metallierungsreaktionen zugänglich sind. Entsprechende Umsetzungen führten unter teilweise explosionsartigen Zersetzungserscheinungen zu dunkelbraunen pyrophoren Pulvern.

N-silylierte unsymmetrische p-Chinondiimide sind über die betreffenden p-Chinonmonoimide zugänglich [74]. So läßt sich aus N-Phenyl-p-Chinonmonoimid und Natrium-Bis(Trimethylsilyl)-Amid das tiefrote sublimierbare N-Phenyl-N'-Trimethylsilyl-p-Chinondiimid erhalten:



(4.19)

4/32

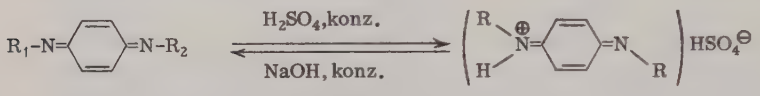
Wie aus Tabelle (4.20) zu entnehmen, sind die unsymmetrischen N.N'-disubstituierten p-Chinondiimide mit Ausnahme der leuchtend rot gefärbten Phenyl- und Silyl-Derivate gelbgefärbt; zum Teil sind die kristallinen Verbindungen sublimierbar. Je nach den Substituenten zeigen sie unterschiedliche Beständigkeit, so erweisen sich insbesondere die N-Silyl-, N-Acetyl- und N-Isopropyl-Derivate als extrem hydrolyse- und temperaturempfindlich, selbst unter Stickstoffatmosphäre sind sie nur begrenzt haltbar.

In der nachstehenden Tabelle (4.20) finden sich die Ausbeuten und Eigenschaften der p-Chinondiimid-Derivate 4/14 - 4/32 zusammengefaßt.

Tabelle (4/20) Eigenschaften der unsymmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinon-diimide vom Typ $R_1\text{-}N{=}\bigcirc{=}N\text{-}R_2$

Nr.	R_1	R_2	Farbe Form	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)
4/14	$-CH(CH_3)_2$	$-C_6H_5$	tiefrote Nadeln	77	110
4/15	$-CH(CH_3)_2$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	ockerfarbenes Pulver	45	>115 Zers.
4/16	$-CH(CH_3)_2$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	hellbraune Nadeln	63	> 86 Zers.
4/17	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	$-C_6H_5$	rote Nadeln	43	> 69 Zers.
4/18	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	$-C_6H_5$	ziegelrote Nadeln	86	97-98
4/19	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	$-C_6H_5$	dunkelrotes Öl	74	148 Zers.
4/20	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	$-C_6H_5$	leuchtend rote Ndln.	92	101
4/21	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	$-C_6H_5$	karminrote Nadeln	80	105 Zers.
4/22	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_6H_5)_2$	$-C_6H_5$	leuchtend rote Ndln.	78	93
4/23	$-P(C_6H_5)_2$	$-C_6H_5$	rote Nadeln	58	90
4/24	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	hellgelbe Nadeln	45	> 60 Zers.
4/25	$-CO-N(C_2H_5)_2$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	hellgelbe Nadeln	66	50
4/26	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	hellgelbe Nadeln	55	>177 Zers.
4/27	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	gelbe Nadeln	52	> 73 Zers.
4/28	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	gelbe Nadeln	85	>115 Zers.
4/29	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	hellgelbe Nadeln	64	>115 Zers.
4/30	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	gelbe Kristalle	77	>160 Zers.
4/31	$-C_6H_5$	-Cl	dunkelrote Nadeln	45	> 53 Zers.
4/32	$-C_6H_5$	$-Si(CH_3)_3$	tiefrote Nadeln	85	95

Allgemein sind p-Chinondiimide zahlreichen Reaktionen wie der Diels-Alder-Addition, der Grignardierung und gezielten Substitutionen am chinoiden Kern zugänglich. Säurestabile Verbindungen wie die N-Phenyl- und N-Tosyl-Derivate zeigen in konzentrierter Schwefelsäure in reversibler Reaktion Farbeffekte von erstaunlicher Intensität, deren Ursache noch nicht geklärt ist:

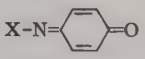


(4.21)

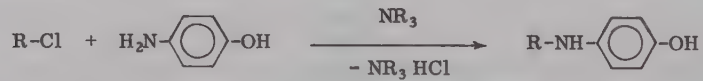
R_1	R_2	Farbumschlag
Tosyl-	-Tosyl	gelb ⟹ blau
C_6H_5-	$-C_6H_5$	rot ⟹ blaugrün
C_6H_5-	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	rot ⟹ blauviolett
C_6H_5-	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}C_6H_5$	rot ⟹ violett

4.23 p-Chinonmonoimid-Derivate

Neben zahlreichen intensiv farbigen Chinonmonoimid-Derivaten der Phenol-Indophenol-Reihe ($X=C_6H_4-OH$) [75] und der Indophenolblau-Reihe [76] ($X=C_6H_4NR_2$) sind bislang an einfachen N-substituierten Verbindungen



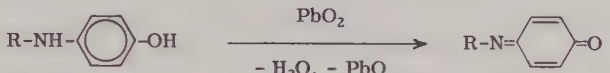
nur diejenigen mit X = Cl, OR, C_6H_5 sowie $SO_2C_6H_4CH_3$ durch Oxydation der p-Aminophenole mit Natriumhypochlorit oder Blei(IV)-Verbindungen oder durch Umsetzung von p-Chinon mit O-Alkyl-Hydroxylaminen hergestellt werden. Andererseits sind die Dihydro-Derivate vielfach bequem aus p-Aminophenol und C-Chlor-Verbindungen (4.22) zugänglich,



(4.22)

doch verliefen Dehydrierungs-Versuche mit Silberoxid, Bleidioxid oder N-Brom-Succinimid ohne Erfolg [77].

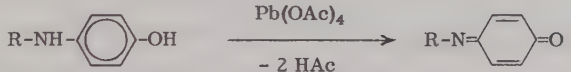
Demgegenüber fanden wir, daß sich N-Alkyl- und N-Phenyl-p-Aminophenole mit Bleidioxid in inerten Lösungsmitteln unter milden Reaktionsbedingungen zu den p-Chinonmonoimid-Derivaten 4/33 und 4/34 oxydieren lassen, von denen insbesondere die N-Methyl-Verbindung stark licht- und säureempfindlich ist:



(4.23)

R = $-CH_3$ (4/33) $-C_6H_5$ (4/34)

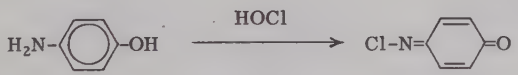
Zur Oxydation der N-Acyl-p-Aminophenole empfiehlt sich die Verwendung von Bleitetraacetat in Gegenwart von geglühtem Kaliumcarbonat zur Neutralisation der Essigsäure. Die besonders säureempfindliche N-Acetyl-Verbindung kann dabei nur in schlechter Ausbeute isoliert werden, da die unerwünschte 1.4-Addition von Essigsäure und Chinhydronbildung bevorzugt ablaufen.



(4.24)

R = $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ (4/35) $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$ (4/36) $-SO_2-C_6H_4-CH_3$ (4/37)

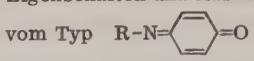
Das goldgelbe, sublimierbare N-Chlor-p-Chinonmonoimid ließ sich im Gegensatz zu Literaturangaben [78] aus p-Aminophenol und unterchloriger Säure bei 0^0 nur in schwach saurem Medium isolieren.

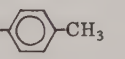


(4.25)

4/38

Die säureempfindlichen Verbindungen 4/33 und 4/35 - 4/37 zersetzen sich bei Zutritt von Luft und Licht rasch; das N-Methyl-Derivat 4/33 ist allerdings auch im Dunkeln unter Stickstoff-Atmosphäre nur begrenzt haltbar. Die erhaltenen Verbindungen finden sich in Tab. (4.26) mit Eigenschaften und den erzielten Ausbeuten zusammengestellt.

Tabelle (4.26) Eigenschaften und Ausbeuten von p-Chinon-monoimiden vom Typ 

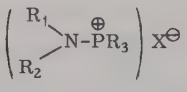
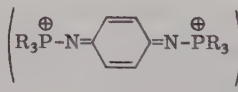
Nr.	R	Farbe und Form	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)
4/33	$-CH_3$	hellrote Nadeln	96 +	25
4/34	$-C_6H_5$	tiefrote Nadeln	102-104	95
4/35		gelbe Prismen	95	15
4/36		gelbe Nadeln	75	35
4/37		gelbe Nadeln	126-127	41
4/38	-Cl	goldgelbe Prismen	86 ++	88

+ Bei Zutritt von Licht und Luft erfolgt rasche Zersetzung

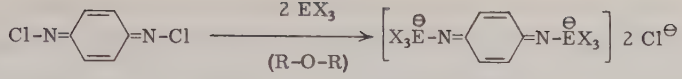
++ Ab 50° bereits merkliche Sublimation

4.24 Umsetzungen von N.N'-Dichlor-p-Chinondiimid mit Phosphin-, Arsin-, Stibin- und Bismutin-Derivaten

Phosphoniumsalze von N-Halogen-Aminen vom Typ $[R_2N-\overset{\oplus}{P}R_3]X^{\ominus}$ finden sich in der Literatur vielfach beschrieben; demgegenüber sind Derivate von N-Halogen-Imiden bislang unbekannt.

  (4.27)

Bis-Phosphoniumsalze des N.N'-Dichlor-p-Chinondiimids, sowie die entsprechenden Ammonium-, Arsonium-, Stibonium- und Bismutonium-Derivate scheiden sich bei Einwirkung von Verbindungen vom Typ EX_3 (E = N, P, As, Sb, Bi) auf N.N'-Dichlor-p-Chinondiimid 4/11 im inerten Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre als pulvrige, gelb bis tiefblauviolett gefärbte Verbindungen 4/39 - 4/57 ab:



(4.28)

EX_3: $N(C_2H_5)_3$ 4/39

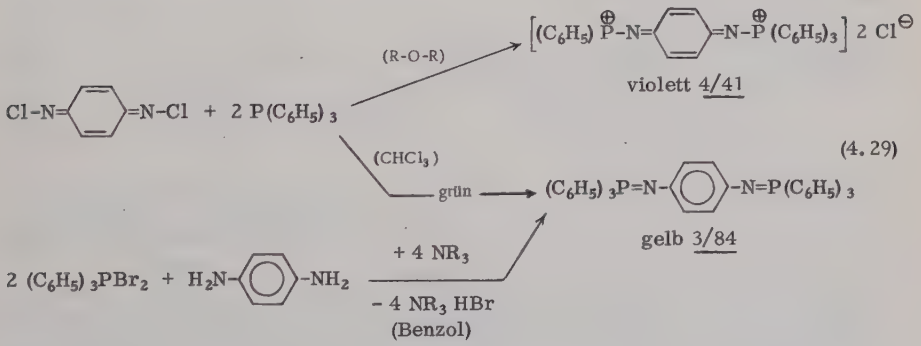
$P(n\text{-}C_4H_9)_3$ 4/40 $P(C_6H_5)_3$ 4/41 $P(OCH_3)_3$ 4/42 $P(OC_2H_5)_3$ 4/43 $P(OC_6H_5)_3$ 4/44

$P(O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}C_6H_5)_3$ 4/45 $P(O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3)_3$ 4/46 $P(N(CH_3)_2)_3$ 4/47 $PMorph_3$ 4/48 PCl_3 4/49

PBr_3 4/50 PJ_3 4/51 $PCl(C_6H_5)_2$ 4/52 $PCl_2C_6H_5$ 4/53 $PC_2H_5(C_6H_5)_2$ 4/54

$As(C_6H_5)_3$ 4/55 $Sb(C_6H_5)_3$ 4/56 $Bi(C_6H_5)_3$ 4/57

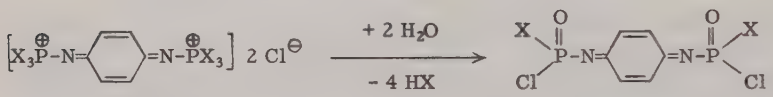
Entsprechende Umsetzung in Chloroform führen über intensiv grün gefärbte, vermutlich semichinoide Zwischenstufen zur Bildung der in 3.2 bereits beschriebenen Bis-(phosphinimin)-Derivate des p-Phenylendiamins.



(4.29)

Die Identität der nach (4.29) und (3.4) erhaltenen Verbindungen läßt sich durch Vergleich der IR-Spektren, der ermittelten Molekulargewichte, sowie der Analysendaten belegen.

Die Verbindungen 4/39 - 4/57 zeigen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln die für Salze typischen Löslichkeiten. Ihr Salzcharakter läßt sich u.a. durch Anionenaustausch belegen: So lassen sich z.B. die Chlorid-Anionen in trockenem Aceton oder Methylenchlorid gegen die Komplex-Anionen $BF_4^{\ominus}$, $ClO_4^{\ominus}$ oder $SbCl_6^{\ominus}$, austauschen. In den IR-Spektren findet man ferner keine N-Cl-Schwingung zwischen 650-750/cm, dafür aber zwischen 800 und 1000/cm die P-N-Valenzschwingung. Die analog zu den Phosphor-Nitrid-Salzen ablaufende Hydrolyse von Phosphor-Halogen-Derivaten mit stöchiometrischen Wassermengen steht damit in Einklang:

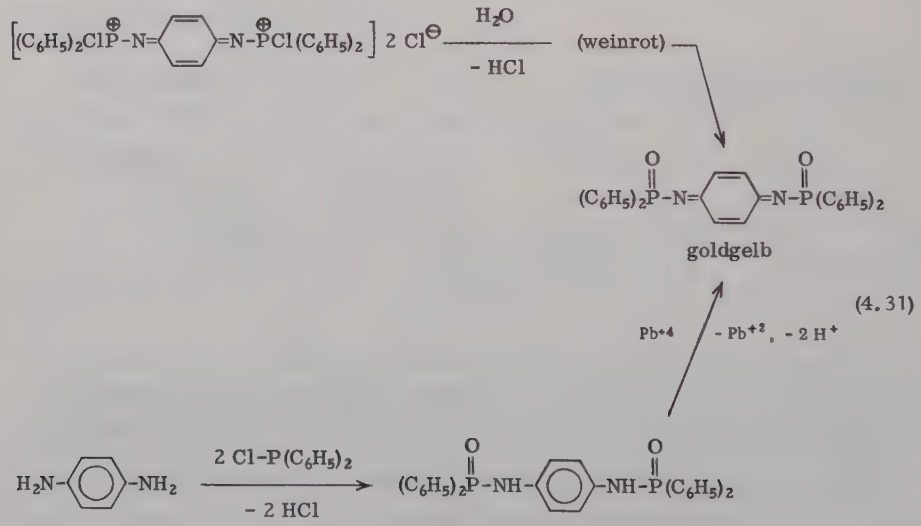


(4.30)

X = Cl, Br, J

rotviolett

Als weiterer Strukturbeweis ist die Hydrolyse von Bis-(Diphenyl, Chlor) Phosphonium-p-Chinondiimin-Dichlorid 4/52 anzuführen, die das bereits nach (4.7) und 4.8) erstmals dargestellte N.N'-Bis(Diphenylphosphinoxy)-p-Chinondiimid 4/8 ergibt, wie ein Vergleich der IR- und UV-Spektren, sowie der Molekulargewichte und Analysendaten zeigt:



(4.31)

Wie bereits mehrfach angedeutet, sind die gelb bis tiefblauviolett gefärbten Bis-Phosphonium-Salze 4/39 bis 4/57 extrem hydrolyseempfindlich und selbst unter Stickstoff wegen ihrer sehr geringen thermischen Stabilität nur begrenzt haltbar, weshalb auch die Aufnahme ihrer hier nicht aufgeführten Elektronenspektren große Schwierigkeiten bereitet.

4.3 Elektronenspektren der p-Chinonmono- und -diimide

4.31 Symmetrisch substituierte p-Chinondiimide

Zunächst soll das Absorptionsverhalten von 13 symmetrisch substituierten Derivaten des p-Chinondiimids untersucht werden. Die in Cyclohexan oder Dioxan aufgenommenen Elektronenspektren sind für C-Substituenten in Abb. (4.2), für Substituenten aus der 3. Periode (n = 3) in Abb. (4.3) zusammengestellt, die zugehörigen Zahlenwerte für die einzelnen Absorptionsmaxima enthält Tab. (4.32).

Inhalt zahlreicher vergleichender spektroskopisch-theoretischer Untersuchungen des p-Benzochinons[63,64,79-94] und seiner kernsubstituierten Derivate[63,92,95,96] war die Zuordnung der Elektronenübergänge des Grundchromophors; hierbei lassen sich drei Banden unterscheiden: bei 22800/cm (ε_m = 23) ein n $\rightarrow \pi^*$-, bei 34600/cm ein als Schulter angedeuteter symmetrieverbotener $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang und ein symmetrieerlaubter intensiver $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang im Bereich von 41000/cm (ε_m = 23700). Zur Deutung der hiervon abweichenden Spektren der kernsubstituierten Aminochinone werden neuerdings spezielle Kopplungsmechanismen diskutiert[97]. Demgegenüber fehlt bislang eine Interpretation des Absorptionsverhaltens bekannter Chinondiimid-Derivate[70].

Die Elektronenspektren der symmetrisch substituierten p-Chinondiimid-Derivate lassen sich in vier Absorptionsbereiche unterteilen:

(I) Übergänge, die dem intensitätsschwachen n $\rightarrow \pi^*$-Maximum des Benzochinons bei 22800/cm entsprechen, finden sich lediglich in der Diacetyl-Verbindung 4/3: 23700/250 und der Disilylverbindung 4/12: 20750/100. In allen übrigen Derivaten verdeckt der intensive Anstieg der darauffolgenden Banden (II) vermutlich den n $\rightarrow \pi^*$-Übergang.

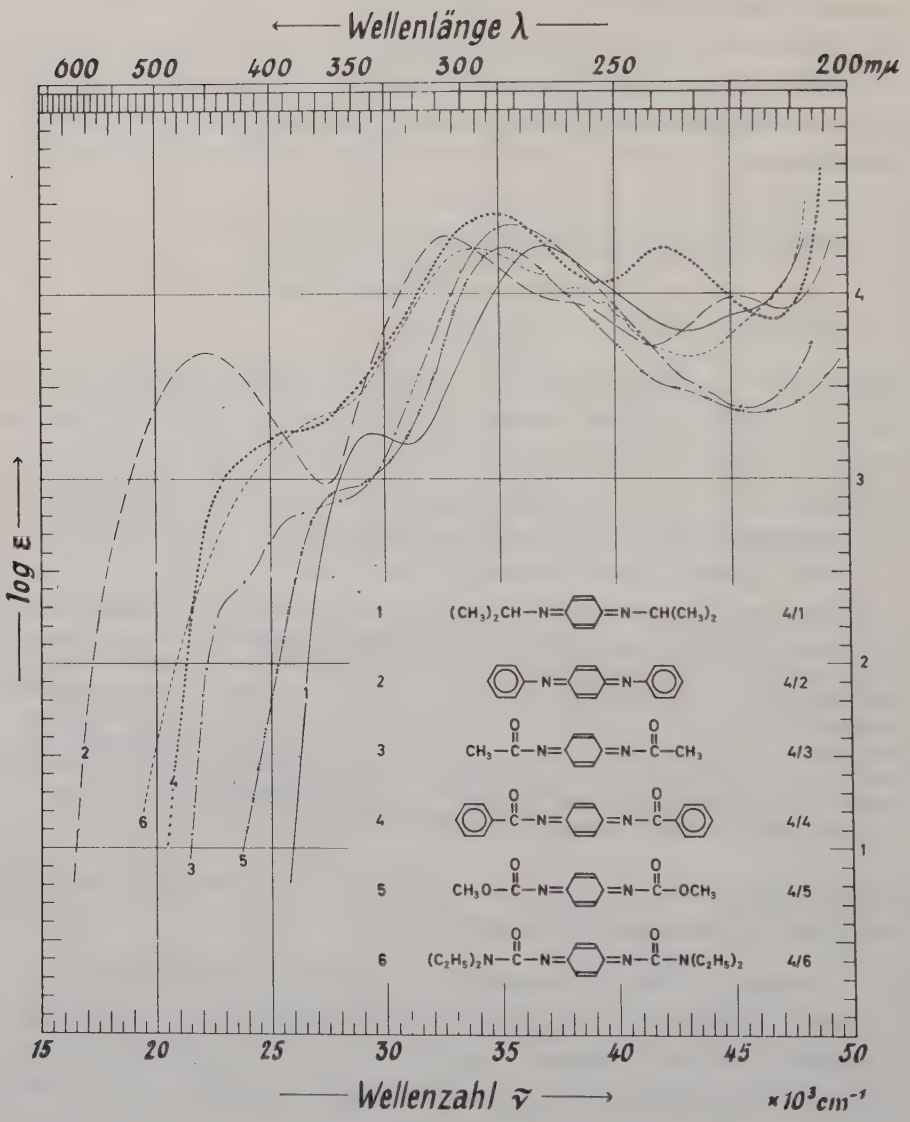


Abb. (4.2) Elektronenspektren von substituierten p-Chinondiimiden (Teil A: C-Substituenten) in Cyclohexan bzw. Dioxan

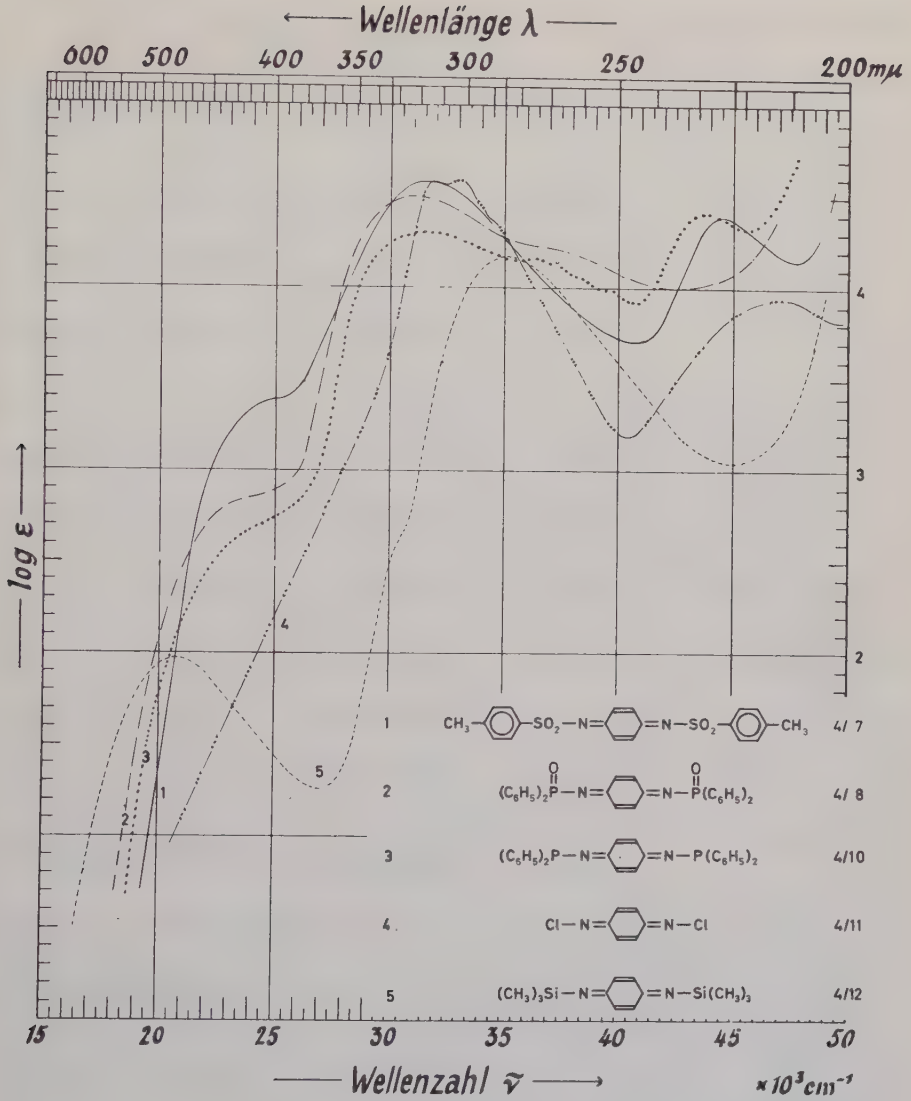


Abb. (4.3) Elektronenspektren von substituierten p-Chinondiimiden (Teil B: d-Orbital-Substituenten) in Cyclohexan bzw. Dioxan

Tabelle (4.32) Absorptionsmaxima (cm^{-1}) und molare Extinktionen (l/Mol · cm) symmetrisch N.N'-disubstituierter p-Chinondiimide

Nr.	R-N=⟨⟩=N-R	$\pi \rightarrow \pi^*$ II ν_m / ε_m	$\pi \rightarrow \pi^*$ III ν_m / ε_m	$\pi \rightarrow \pi^*$ IV ν_m / ε_m	Lösungsmittel
4/1	$-CH(CH_3)_2$	29700/1900	37300/17900	45150/9500 a)	Dioxan
4/2	$-C_6H_5$	22500/4800	32800/21000 37900/10000 b)	45000/8000 a)	C_6H_{12}
4/3	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ c)	27800/720	35800/25800	43950/2900	Dioxan
4/4	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	25650/1700	34850/26400	42100/18200	Dioxan
4/5	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$	28400/780	35200/17750	43500/2800 a)	Dioxan
4/6	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	26300/2100	33900/17550	45700/6800	Dioxan
4/7	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	25150/2400	31750/38800	44600/24900	C_6H_{12}
4/8	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	24390/720	31150/31800 37300/16300 b)	44250/33900	Dioxan
4/9	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_6H_5)_2$ e)	27250/1100	40490/32900	44850/16200	Dioxan
4/10	$-P(C_6H_5)_2$	24700/525	31550/20200 37300/14000 b)	43860/25500	C_6H_{12}
4/11	$-Cl$		31550/26000 32700/25800	47000/9000	Dioxan
4/12	$-Si(CH_3)_3$ d)	31100/1500	34600/18000	44450/3700	C_6H_{12}
4/13	$-OH$ e)	26550/10000 a)	31650/84000	48800/10800 a)	H_2O

a) Schulter
b) ^1L_b-Bande
c) zusätzlich $n \rightarrow \pi^*$-Übergang (?) bei 23700/250
d) zusätzlich $n \rightarrow \pi^*$-Übergang (?) bei 20750/100
e) Zersetzung (?)

(II) Im Wellenzahlenbereich von 22500 bis 30000/cm lassen sich abgesetzte Banden (vgl. R = $CH(CH_3)_2$, C_6H_5) oder Schultern dem im p-Benzochinon aus Symmetriegründen verbotenen $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang (34600/cm, sh; ε = 340) zuordnen. Die deutlich variierenden Bandenintensitäten resultieren aus unterschiedlich starken Überlagerungen durch die intensive Hauptbande (III), ferner aus Lockerungen der Übergangsverbote infolge sterisch bedingter Symmetrieerniedrigung (Verdrillung um die N-R-Substituentenachse). Auffallend ist die starke langwellige Verschiebung und Intensivierung dieser Bande im Diphenyl-chinondiimid 4/2, die auf ein über den Grundchromophor hinaus erweitertes Konjugationssystem schließen läßt.

(III) Die im kurzwellig anschließenden Meßbereich von 31500 bis 41000/cm auftretenden intensiven Maxima sollten zweifellos den längs der Molekülachse polarisierten $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergängen zuzuordnen sein. Bezogen auf N.N'-Diisopropyl-p-Chinondiimid als induktiver Standardverbindung erscheinen die Bandenmaxima aller übrigen Derivate - mit Ausnahme der $PO(OC_6H_5)_2$-Verbindung 4/9, deren breiter Anstieg keine Aussage gestattet - jeweils langwellig verschoben. Darüber hinaus lassen sich die Substituenten nach ihrem Einfluß wie folgt klassifizieren:

a) Alle Substituentengruppen, die ein freies Elektronenpaar tragen (R = $P(C_6H_5)_2$, Cl, OH), zeigen lagekonstante $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge bei 31500/cm.
b) COR-Substituenten verschieben das Hauptmaximum (III) in das schmale Absorptionsgebiet zwischen 33900-35800/cm, während
c) Substituenten mit stärkerer Konjugationsfähigkeit jeweils die Chromophorabsorption in den Bereich von 31200-34600/cm verlagern.

Eine Besonderheit kennzeichnet das Absorptionsspektrum der Dichlor-Verbindung 4/11 mit einer um 1100/cm = 3 kcal/Mol symmetrisch aufgespaltenen Hauptbande (III). Die im Tieftemperaturspektrum beobachtbare Intensitätszunahme des Maximums bei 31500/cm auf Kosten der langsam verschwindenden 32700/cm-Bande läßt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen cis/trans-Isomeren möglich erscheinen. Dieser Sachverhalt soll an der N.N'-Dibrom-Verbindung, die eine vergleichbare Aufspaltung zeigt, weiter untersucht werden. Im Absorptionsbereich der Hauptbande erscheinen darüber hinaus in den Derivaten mit Phenylgruppen (4/2, 4/8, 4/10), bei denen der erlaubte $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang hinreichend langwellig liegt, zusätzlich bei 37300-37900/cm ^1L_b-Banden.

(IV) In Tab. (4.32) ist schließlich noch für das Gebiet beginnender Lösungsmittel-eigenabsorption jeweils ein weiteres Maximum aufgeführt, bei dem sich eine wenig substituentenabhängige Anregung des Grundchromophors mit lokalen Anregungen der Substituentengruppen überlagern dürfte.

Eine zusammenfassende Diskussion der Elektronenspektren unter Einschluß der unsymmetrischen Derivate erfolgt in Kap. (4.5).

4.32 Unsymmetrisch substituierte p-Chinondiimide

Die Elektronenspektren der unsymmetrisch substituierten p-Chinondiimide 4/14 bis 4/32 sollten zur Klärung folgender Probleme beitragen:

a) Für unsymmetrische Substitution des Grundchromophors sind symmetriebedingte Intensitätsänderungen einzelner Banden, insbesondere der "verbotenen" $\pi \rightarrow \pi^*$-Absorption, zu erwarten. Inwieweit liefern nun die abweichenden Bandenzahlen, -lagen und -intensitäten von unsymmetrisch N.N'-disubstituierten Derivaten ($R_1 \neq R_2$) zusätzliche Argumente für die in den symmetrischen Fällen ($R_1 = R_2$) getroffene Zuordnung?

b) Mangelnde Konjugationsfähigkeit des stark alternierenden p-Chinondiimid-Systems könnte sich in unsymmetrisch N.N'-disubstituierten Derivaten ($R_1 \neq R_2$) in additiven (?) Teilchromophor-Anregungen zu erkennen geben, während bei hinreichender Konjugation bestimmte Substituenten zu einem vergrößerten π-System und damit zu einem neuen Spektrentyp führen sollten. Lassen sich aus den vorliegenden Spektren Informationen über eine nennenswerte Konjugations-Wechselwirkung von Substituenten mit dem Chinondiimid-Chromophor erhalten?

In den Abbildungen (4.4) -(4.7) sind die Absorptionskurven der 19 im Rahmen dieser Arbeit dargestellten unsymmetrischen p-Chinondiimide nach Alkyl-, Phenyl- und Acyl-Derivaten zusammengestellt; Tab. (4.33) verzeichnet die zugehörigen Daten.

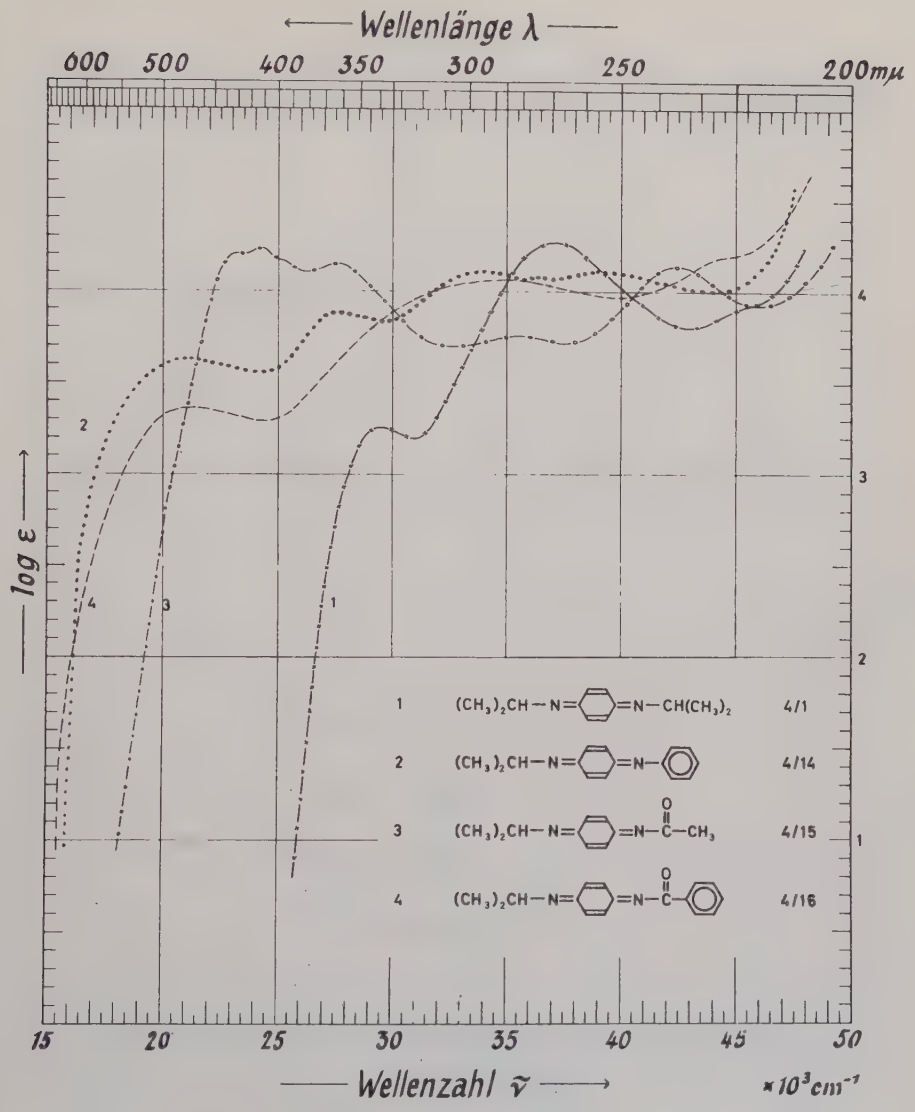


Abb. (4.4) Elektronenspektren von unsymmetrisch alkylsubstituierten p-Chinondiimiden in Cyclohexan bzw. Dioxan

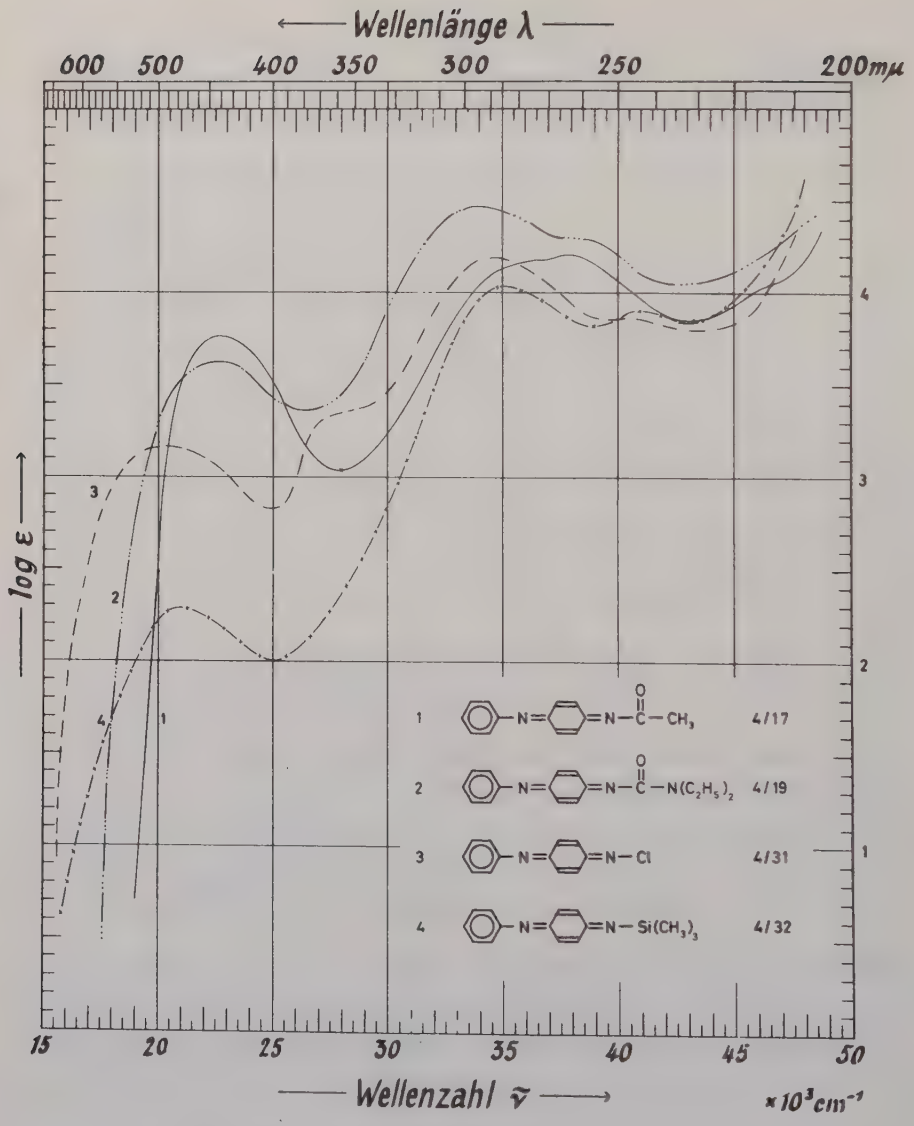


Abb. (4.5) Elektronenspektren von unsymmetrisch phenylsubstituierten p-Chinondiimiden (Teil A: einfache Substituenten R_2) in Cyclohexan bzw. Dioxan

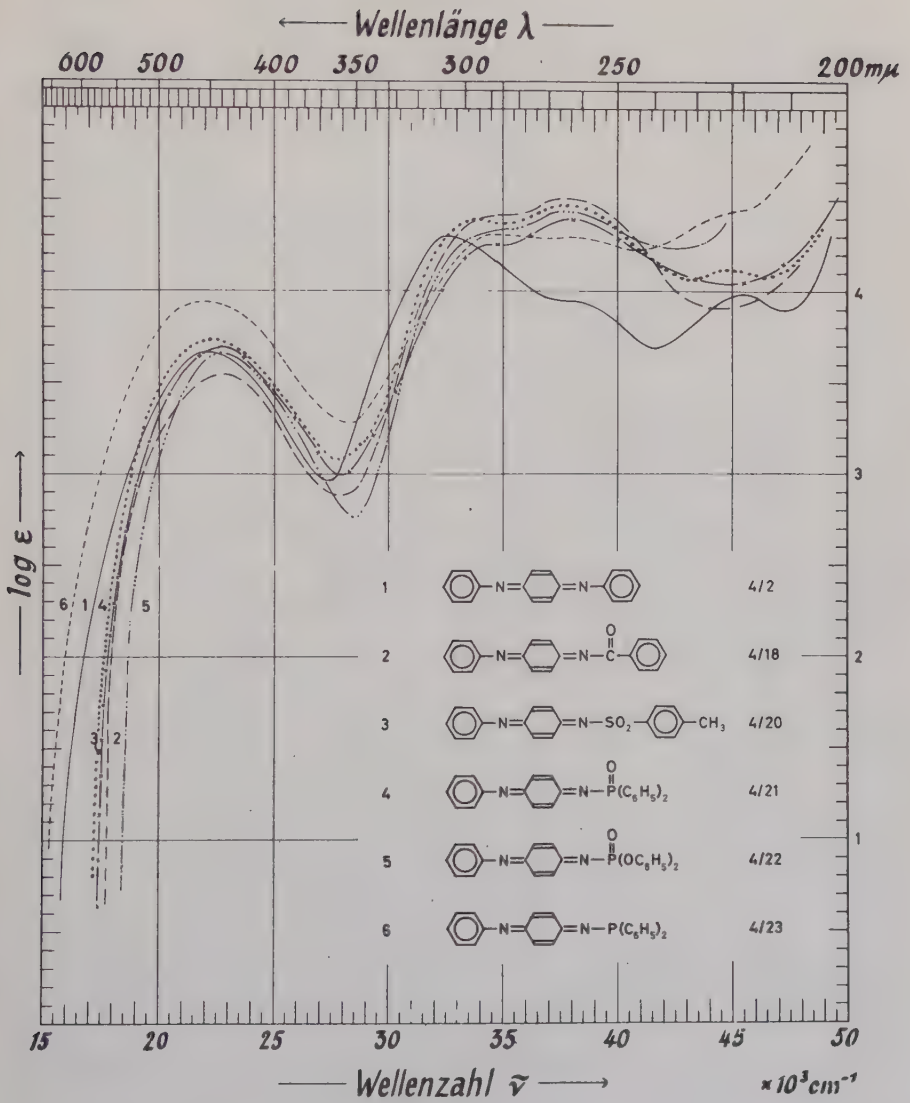


Abb. (4.6) Elektronenspektren von unsymmetrisch phenylsubstituierten p-Chinondiimiden (Teil B: Substituenten R_2 mit zusätzlichen Phenylgruppen) in Cyclohexan

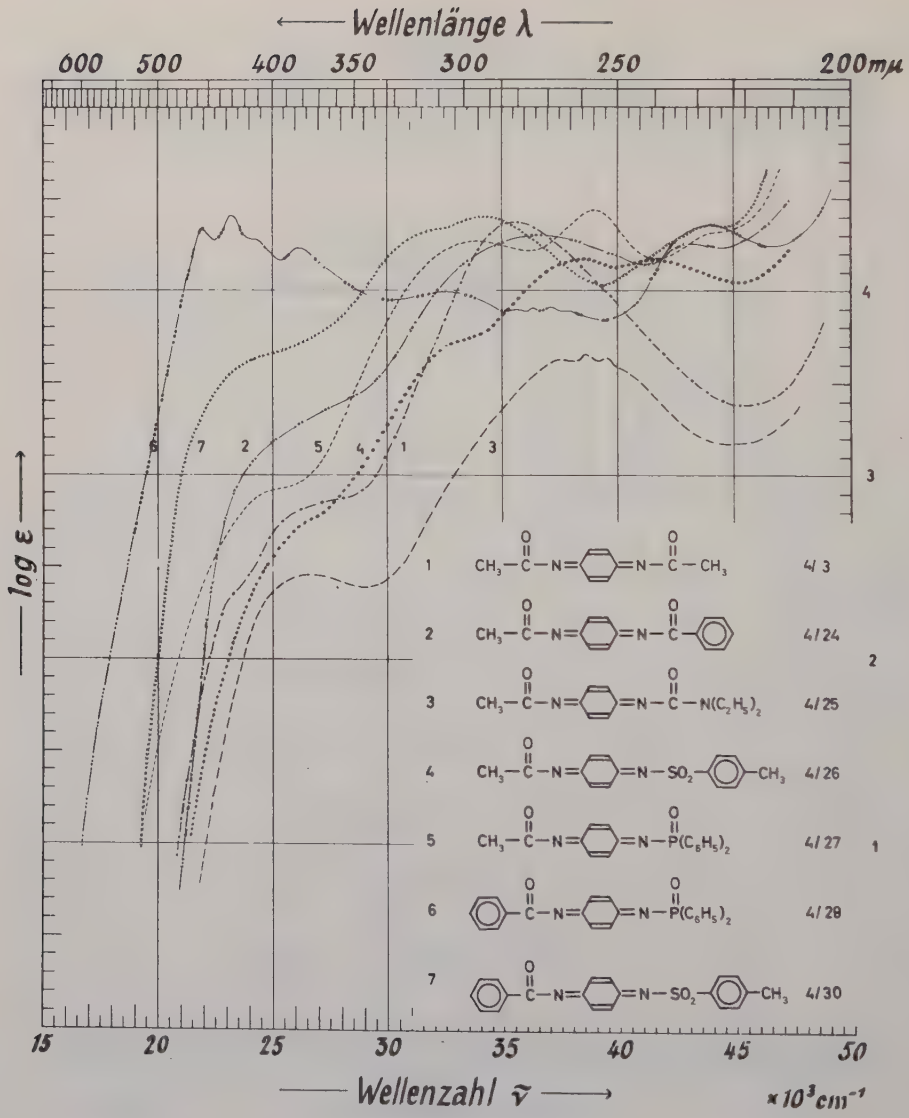


Abb. (4.7) Elektronenspektren von unsymmetrisch acylsubstituierten p-Chinondiimiden in Cyclohexan bzw. Dioxan

Tabelle (4.33) Absorptionsmaxima (cm^{-1}) und molare Extinktionen (l/Mol · cm) von unsymmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinondiimid-Derivaten

Nr.	R_1-N=⟨⟩-N-R_2		$n(\pi)\rightarrow\pi^*$ 1/11	$\pi\rightarrow\pi^*$ III	^1L_b V	$\pi\rightarrow\pi^*$ IV	Lösungs-mittel
	R_1	R_2	ν_m/ε_m	ν_m/ε_m	ν_m/ε_m	ν_m/ε_m	
4/14	$-CH(CH_3)_2$	$-C_6H_5$	21200/4200 27400/7800	34000/12600 38900/12100	36500/11900	b)	Dioxan
4/15	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	23200/15800 25500/14200 a)	24200/17500 27500/14450	35750/6000	42350/13500	Dioxan
4/16	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	21450/2300	35350/11700 d)	36400/11500 37300/11000 38300/10500	44440/9800	Dioxan
4/17	$-C_6H_5$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	22400/6000	36500/14950 38250/15900	39450/13500 40000/12000	46400/10550	C_6H_{12}
4/18	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	22200/4000	34950/21400 37400/24800	37750/12480 39500/24500 39500/22400 40500/18600 a)	45500/12500 c)	C_6H_{12}
4/19	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	22350/3600	33300/24300	37100/14200 a) 38500/12600 39400/10500	45500/13800	C_6H_{12}
4/20	"	$-SO_2$-⟨⟩-CH_3	22400/4300	34950/22800 37750/26900	38600/26700 39400/24300 40300/20000 a)	44800/10900	C_6H_{12}
4/21	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	22250/5500 a) 23600/6300	36400/23100 37300/24000	38000/23300 38400/21500	45250/27400 a)	C_6H_{12}
4/22	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_6H_5)_2$	22400/4300	35100/23200 37750/27700	38450/27400 39400/24800	45000/11000	C_6H_{12}
4/23	"	$-P(C_6H_5)_2$	22350/4600	34850/24600 37750/28900	38500/28500 39400/26800	44600/12700	C_6H_{12}
4/24	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	24550/1300	36300/19700	37350/19400 38400/18500 39500/17900	43700/16800	Dioxan
4/25	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	27800/700	37800/17800			$CHCl_3$
4/26	"	$-SO_2$-⟨⟩-CH_3	26700/ 550 33350/5300	38450/14700		41300/14200	Dioxan
4/27	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	25800/850	34250/18300	39200/26900	44250/20500 a)	C_6H_{12}
4/28	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	22100/21300 24300/19200	23300/15300 26300/17200	32700/9700	44250/19400	C_6H_{12}
4/29	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	$-SO_2$-⟨⟩-CH_3	23800/400	31250/17500	36750/10200 37450/ 9600 38450/ 7900 39400/ 6300	43700/15600 a)	C_6H_{12}
4/30	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	"	24400/4300	31500/19800 34400/23900		44300/18800	Dioxan
4/31	$-C_6H_5$	-Cl	20500/1500 27800/2100	34700/16300		40300/7700	Dioxan
4/32	"	$-Si(CH_3)_3$	21300/200	35500/11400		41350/7800	C_6H_{12}

a) Schulter
b) Diese Bande konnte nur in Methanol lokalisiert werden.
c) Breite Bande
d) Zersetzung ( )

In Tab. (4.33) ist zugleich eine - unter vereinfachenden Annahmen und mit Vorbehalt erfolgte - Klassifizierung nach einzelnen Banden (I) - (V) enthalten:

(I) Wie bei den in Kap. 4.31 beschriebenen symmetrisch substituierten Derivaten lassen sich - mit Ausnahme der Silylverbindung (4/32: 21300/200) - auch hier $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge nicht sicher zuordnen. In allen übrigen Derivaten findet sich im vermutlichen Absorptionsbereich der $n \rightarrow \pi^*$-Anregungen bereits der langwellige Anstieg der intensiven Banden (II) oder (III).

(II) Im Spektralbereich von 20000-28000/cm werden - abgesehen von der Phenyl/Silyl-Verbindung 4/32 und dem zersetzlichen Acetyl/Tosyl-Derivat 4/24 - jeweils ein bis zwei Absorptionsmaxima beobachtet, deren molare Extinktionen je nach den Substituenten starken Schwankungen unterliegen. Sie dürften den in (4.33) ebenfalls mit (II) bezeichneten, nur im Falle von D_{2h}- und C_{2h}-Symmetrie streng symmetrieverbotenen $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergängen zuzuordnen sein, wobei sowohl die Bandenzahl als auch die Intensität infolge der durch $R_1 = R_2$ bedingten Unsymmetrie (Symmetrieerniedrigung nach C_{2v}, C_s) zumeist erhöht ist. Weiterhin erfahren diese Banden auch hier zusätzliche Intensivierungen durch Überlappung mit dem Absorptionsanstieg der Hauptbande(n) (III).

Abweichend vom vorstehend charakterisierten Spektrentyp zeigen das Alkyl/Acetyl-4/15 sowie das Benzoyl/Diphenyl-phosphonyl-Derivat 4/28 vier dicht aufeinanderfolgende Banden beträchtlicher Intensität. Möglicherweise überschneiden sich hier die Absorptionsgebiete der "verbotenen" (II) und der erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge (III) besonders eng, eine Annahme, die durch die Aufeinanderfolge von Schultern (verbotene Banden (II)?) und Maxima (erlaubte Banden (III)?) suggeriert wird.

Die an Hand von Bandenlagen und -intensitäten zugeordneten Absorptionen (II) in Tab. (4.33) zeigen in Abhängigkeit von den einzelnen Substituenten folgende Merkmale:

a) Monophenyl-Derivate besitzen eine erste breite, kaum substituentenabhängige Bande bei 21200-22400/cm, deren molare Extinktionen zwischen 4000-6000 l/Mol·cm in einigen Fällen durch langwellige Ausläufer von (III) verfälscht werden. Für die innerhalb der Reihe der Phenyl-Derivate längstwellig absorbierende Chlor-Verbindung 4/31: 20500/1500) ist dementsprechend bei genügender Separierung von kurzwellig anschließenden intensiven Banden die exakte molare Extinktion zuverlässiger anzugeben. Insgesamt gesehen bestätigt sich die dominierende Rolle des Phenylsubstituenten (vgl. auch Diphenyl-p-chinondiimid 4/1) besonders im lang-

welligen Bereich, wo mit Ausnahme der Silyl-Verbindung 4/32 auch bei stark verschiedenen Zweitsubstituenten R_2 ein analoger Kurvenverlauf zu beobachten ist.

b) In den Elektronenspektren der verbleibenden unsymmetrischen Kombinationen von Acyl-, Tosyl- und Phosphonylresten findet sich wegen der vergleichbar großen Substituenteneffekte ($R_1 \sim R_2$) auf den Grundchromophor stets eine kurzwellig in den Bereich von 23800-27500/cm verschobene erste Bande, die in Lage und Intensität größenordnungsmäßig mit der entsprechender symmetrischer Diacyl-, Diphosphonyl- und Ditosyl-Derivate übereinstimmt (vgl. Tab. (4.30)).

c) Zusätzlich wurde in Tabelle (4.33) unter (II) ein nur in wenigen Beispielen beobachtetes zweites Maximum mittlerer molarer Extinktion aufgenommen, das am deutlichsten in der Phenyl/Alkyl-Verbindung 4/14 mit zwei extremen Substituenten ausgeprägt ist. In allen übrigen Phenyl-Derivaten ist die Bande (II) in der Regel breit und intensiv, was eventuell auf einer Überlagerung zweier Banden beruht, zumal im Phenyl/Phosphonyl-Derivat 4/21 außer dem Maximum eine Schulter angedeutet ist.

Inwieweit diese variierende Bandenzahl Hinweise für ein Verständnis des Gesamtspektrums liefert, soll im folgenden an Hand einer Analyse der Absorptionen (III), (IV) und (V) weiterhin untersucht werden.

(III) Die kürzerwellig an (II) anschließenden Hauptbanden (III) zwischen 31000 und 39000/cm sind erlaubten, längs der Substituentenachse polarisierten $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergängen (vgl. Kap. 4.31) zuzuordnen. Wie schon im langwelligen Bereich (II) sind auch hier häufig zwei intensive, unterschiedlich ausgeprägte Maxima aus den Spektren zu ersehen. In p-Chinondiimid-Derivaten mit nur einer Hauptbande legt die Breite derselben eine Überlagerung zweier Absorptionen nahe.
Die unsymmetrischen p-Chinondiimide 4/15 und 4/28 mit vier intensiven Banden zwischen 22000 und 27000/cm lassen sich hier ebenfalls nicht befriedigend einordnen.
Die bei den symmetrisch substituierten p-Chinondiimiden festgestellten Substituenteneffekte auf die Hauptbande (III) sind im Falle der unsymmetrischen Derivate wegen der unterschiedlichen Zahl und Halbwertsbreite der Banden nicht zu beobachten.

(IV,V) Im kürzerwelligen Spektralbereich (> 35000/cm) aller unsymmetrisch disubstituierten p-Chinon-diimide, deren Substituenten weitere Phenylgruppen enthalten, finden sich erwartungsgemäß ^1L_b-Schwingungsfeinstrukturen, die ihre überhöhte Intensität meist Banden vom Typ (III) verdanken. Schließlich treten um 45000/cm die substituentenunabhängigen Absorptionen des Grundchromophors sowie lokale Anregungen der Substituentengruppen auf.

Insgesamt kann der Spektrentyp der unsymmetrisch-substituierten p-Chinondiimide näherungsweise aus den Spektren der zugehörigen symmetrischen Derivate zusammengesetzt werden. Die möglichen Ursachen und Konsequenzen dieses Ergebnisses sollen in Kap. 4.5 nochmals zusammenfassend diskutiert werden.

4.33 p-Chinonmonoimide

Mit der Einbeziehung von 6 p-Chinonmonoimiden sollte das für unsymmetrisch N.N'-disubstituierte p-Chinondiimide beobachtete spektrale Verhalten eine zusätzliche Bestätigung erfahren. Darüberhinaus bilden die vergleichsweise stark unsymmetrischen p-Chinonmonoimide ein Bindeglied zwischen den symmetrischen Vertretern des p-Benzochinons und den jeweiligen p-Chinondiimiden ($R_1 = R_2$). Vorwiegend induktive Substituenten-Effekte sollten sich schließlich aus den Elektronenspektren der beiden Extrema, der N-Alkyl- 4/33 und N-Chlor-Verbindung 4/38 ablesen lassen.

In Abb. (4.8) sind die Absorptionskurven der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten p-Chinonmonoimide mit der des p-Benzochinons verglichen; die dazugehörigen Daten enthält Tab. (4.34).

Im folgenden wird wiederum der Versuch unternommen, eine den Kap. 4.31 und 4.32 vergleichbare Interpretation der Absorptionsmaxima vorzunehmen. An dieser Stelle sei allerdings erneut darauf hingewiesen, daß eine derartige, ausschließlich auf dem Typus des Elektronenspektrums basierende Klassifizierung - ohne ergänzende Messungen z.B. des Polarisationsgrades oder eine zusätzliche Bestätigung durch PPP-Rechnungen - zunächst nur mit Vorbehalten erfolgen kann. Insbesondere bleibt bislang die Frage ungeklärt ob nicht die z.T. sehr breiten Absorptionen von p-Chinonmonoimiden jeweils mehrere Banden enthalten.

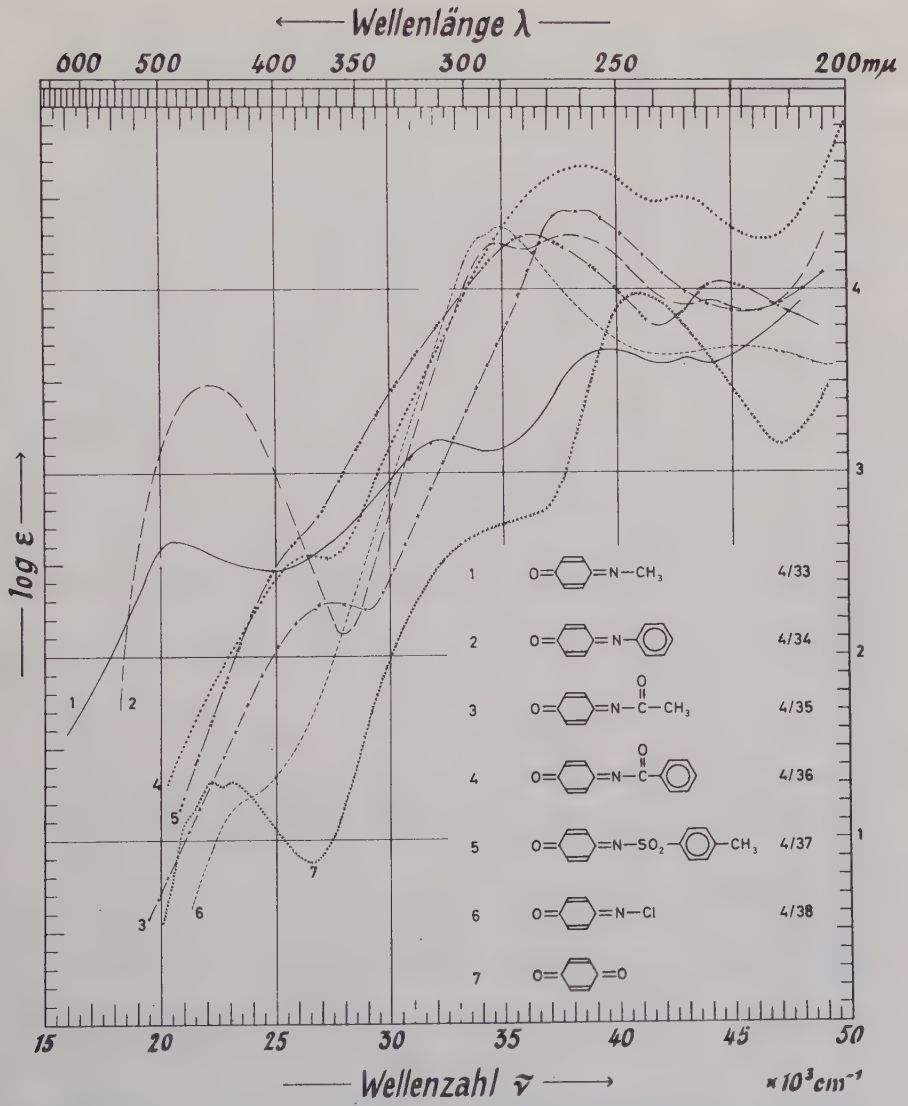


Abb. (4.8) Elektronenspektren von p-Chinonmonoimiden und des p-Benzochinons in Dioxan, Cyclohexan bzw. Chloroform

Tabelle (4.34) Absorptionsmaxima (cm^{-1}) und molare Extinktionen (l/Mol · cm) von N-substituierten p-Chinonmonoimid-Derivaten und p-Benzochinon

Nr.	R-N=⟨⟩=O R	I n → π*	II π → π*	III π → π*	IV π → π*	Lösungsmittel
4/33	$-CH_3$	20400/400	32400/1500	39500/4600	43300/4100	Dioxan
4/34	$-C_6H_5$	22400/3000 a)	35000/16400	38200/19800	44500/8500	C_6H_{12}
4/35	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	27400/200	37700/27000	38500/26800		$CHCl_3$
4/36	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	26350/350	38200/50000		42400/32900	$n-C_6H_{14}$
4/37	$-SO_2-⟨⟩-CH_3$	25800/320	36200/20600		44440/11600	Dioxan
4/38	-Cl	23800/17	34500/20000	35100/21400	44840/4920	C_6H_{12}
	O=⟨⟩=O	22800/23	34600/340	40900/23700		C_6H_{12}

a) wahrscheinlich ist diese Bande einem verbotenen π → π*-Übergang zuzuordnen

(I,II) Im Gegensatz zu den symmetrisch und unsymmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinondiimiden bereitet eine Unterscheidung zwischen $n \rightarrow \pi^*$-Übergängen (I) und den bei D_{2h}/C_{2h}-Symmetrie verbotenen $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergängen (II) in den benzochinonähnlichen Spektren der Monoimide Schwierigkeiten. Im Bereich von 20000-30000/cm finden sich unterschiedlich gut ausgeprägte Maxima, deren molare Extinktionen nur im Falle des p-Benzochinons (ε_m = 23) und des N-Chlormonochinonimins (ε_m = 17) eine zuverlässige Deutung als $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge gestatten, während Extinktionen von 200-400 für 4/33, 3/35-4/38 sowohl "verbotenen" $\pi \rightarrow \pi^*$- als auch überlappungs- und partiell symmetrieerlaubten $n \rightarrow \pi^*$-Anregungen entstammen könnten. Solvatochromie-Untersuchungen ließen sich hier aus Löslichkeitsgründen und wegen der Zersetzlichkeit einiger Derivate nicht zur Unterscheidung heranziehen. Aus diesem Grund sind die jeweils längstwelligen Absorptionsmaxima in Tab. (4.32) unter I/II zusammengefaßt. Im Phenyl-p-Chinonmonoimid mit einer langwelligen intensiven Bande ($\varepsilon_m \sim 3000$) wird wiederum die dominierende Rolle des Phenylsubstituenten (vgl. auch 4.31 und 4.32) unterstrichen. Das Spektrum des N-Chlor-p-Chinonmonoimids 4/38 sollte unter Zugrundelegung einfacher Elektronegativitätsüberlegungen ($EN_O \sim EN_{NCl}$) Ähnlichkeit mit dem des p-Benzochinons aufweisen und ein merklicher Unterschied nur in der Intensität der bei C_{2v}-Symmetrie erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$-Anregung (II) bestehen. Die Elektronenspektren der thermisch instabilen, licht- und luftempfindlichen Alkyl- 4/33 und Acetyl-p-Chinonmonoimide 4/35 können in Anbetracht möglicher partieller Zersetzung nur bedingt zur Diskussion herangezogen werden. Anhand der somit verbleibenden zuverlässigen Daten über p-Chinonmonoimide läßt sich das erste Maximum mittlerer Intensität den nicht getrennt beobachteten $n_O \rightarrow \pi^*$- bzw. $n_N \rightarrow \pi^*$-Übergängen zuordnen; auszunehmen ist hierbei die Phenyl-Verbindung 4/34, bei der die hohe molare Extinktion der langwelligen Bande eher einem $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang entspricht, der die $n \rightarrow \pi^*$-Anregungen der Imin- bzw. Carbonylgruppierung verdeckt. Abschließend sei darauf hingewiesen, daß sich unter dem lang hingezogenen Anstieg zu den intensiven Hauptmaxima (III) möglicherweise Übergänge (II) verbergen.

(III) Im Absorptionsbereich der Hauptbande (III) zwischen 32500-39500/cm weisen Alkyl-, Acetyl- und N-Chlor-p-Chinonmonoimide im Gegensatz zum p-Benzochinon je zwei Maxima beträchtlicher molarer Extinktion auf, während sich die breite Bande der Benzoyl- und Tosyl-Derivate aus zwei Übergängen zusammensetzen könnte.

Nach der in 4.32 durchgeführten Klassifizierung handelt es sich entweder um die beiden für den p-Chinon- bzw. p-Chinon-imid-Chromophor charakteristischen, erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$-Anregungen oder um die Bandenfolge (II)/(III).

(IV) Im Gebiet beginnender Lösungsmitteleigenabsorption findet sich - mit Ausnahme des in Chloroform vermessenen Acetyl-Derivats - wiederum (vgl. auch 4.31 und 4.32) je eine weitere Bande, die auf lokalen Anregungen von Substituentengruppen bzw. des Grundchromophors (R = CH_3) beruhen dürfte.

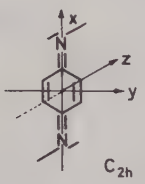
In den Spektren der p-Chinonmonoimide ist somit lediglich die im Bereich von 36200 bis 30500/cm liegende Hauptbande (III) sicher zuzuordnen, die sich je nach Substituenten in den symmetrischen p-Chinondiimiden zwischen 31500-37300/cm und in den unsymmetrischen p-Chinondiimiden zwischen 31000-39000/cm findet. Eine Bestätigung hierfür liefern erste PPP-Rechnungen am N-Alkylmonochinonimin [98] und am Chinonoxim [96] sowie Hückel-MO-Rechnungen am 4-Dialkylaminophenyl-p-Chinonmonoimid [99] ("Indophenolblau").
Insgesamt liefern die Elektronenspektren von p-Chinonmonoimiden infolge der beschriebenen Zuordnungsschwierigkeiten keine zusätzlichen Argumente für die in 4.31 und 4.32 gegebene Spektren-Interpretation.

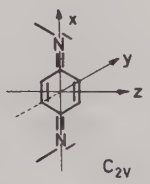
4.4 Schwingungsspektren von N.N -disubstituierten p-Chinondiimiden

Die in 4.3 ausführlich beschriebenen Elektronenspektren der N.N'-disubstituierten p-Chinondiimide erlauben wegen der komplizierten Zuordnungsprobleme keine eindeutigen Aussagen über Substituenten-Effekte auf den p-Chinondiimid-Chromophor. Aus diesem Grunde wurden zusätzlich die C=C- und C=N-Valenzschwingungsfrequenzen in den Infrarotspektren untersucht, von denen sich die $\nu_{C=N}$ zum Studium der Substituenteneinflüsse aus den folgenden Gründen besonders gut eignen sollte:

Hier wirkt der Substituent direkt ein (induktiv, mesomer oder sterisch).
In dem vorliegenden gekreuzt konjugierten Ringsystem ist wie bei Aromaten eine geringere Änderung der Bindungsabstände $d_{C=C}$ als der Abstände $d_{C=N}$ der exocyclischen Gruppe zu erwarten.
Die Intensität der $\nu_{C=N}$ sollte vor allem bei cis-ständigen Substituenten (C_{2v}-Symmetrie, vgl. Abb. 4.9) sehr viel größer als die $\nu_{C=C}$ der unpolaren C=C-Bindung sein und damit die Zuordnung der $\nu_{C=N}$ erleichtern.

N.N'-disubstituierte p-Chinondiimide können - unter Vernachlässigung der besonderen Geometrie der N-Substituenten - in zwei verschiedenen planaren Konfigurationen vorliegen, der cis-Form (C_{2v}-Symmetrie) und der trans-Form (C_{2h}-Symmetrie). Über die zugehörigen irreduziblen Darstellungen sowie die daraus folgenden Auswahlregeln für C=N- und C=C-Valenzschwingungen unterrichtet Abb. (4.9).





		Polarisations-richtung		Polarisations-richtung	
$\nu_{CN}^{sym.}$	a_g	verboten	a_1	∥	(z)
$\nu_{CN}^{antis.}$	b_u	⊥(x,y)	b_1	⊥	(x)
$\nu_{CC}^{sym.}$	a_g	verboten	a_1	∥	(z)
$\nu_{CC}^{antis.}$	b_u	⊥(x,y)	a_1	∥	(z)

Abb. (4.9) Irreduzible Darstellungen und Auswahlregeln für C=N- und C=C-Valenzschwingungen in symmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinondiimiden

Unter der Voraussetzung einer fehlenden elektronischen Wechselwirkung der C=N- mit der C=C-Bindung wäre demnach eine direkte Abhängigkeit der $\nu_{C=N}$ vom N-Substituenten zu erwarten und gleichzeitig sollte wegen des sehr großen Intensitätsverhältnisses $I_{C=N} : I_{C=C}$ im fraglichen Bereich von 1600-1680/cm nur eine intensive Bande auftreten (die acyclische konjugierte $\nu_{C=N}$ liegt normalerweise zwischen 1620 und 1680/cm und die schwach konjugierte $\nu_{C=C}$ zwischen 1600 und 1650/cm.
Entgegen diesen Annahmen zeigen die Infrarotspektren der p-Chinondiimide zwei Schwingungsbanden mit Intensitäten vergleichbarer Größenordnung ($I_1 : I_2 = 2.5 : 1$). Es liegt demnach eine Schwingungskopplung vor, deren Stärke nicht hinreichend genau abgeschätzt werden kann. Damit ist auch die Existenz einer reinen $\nu_{C=N}$ in Frage gestellt, so daß auch aus den C=N-Bandenlagen keine zuverlässigen Rückschlüsse auf den Einfluß der N-Substituenten gezogen werden können.

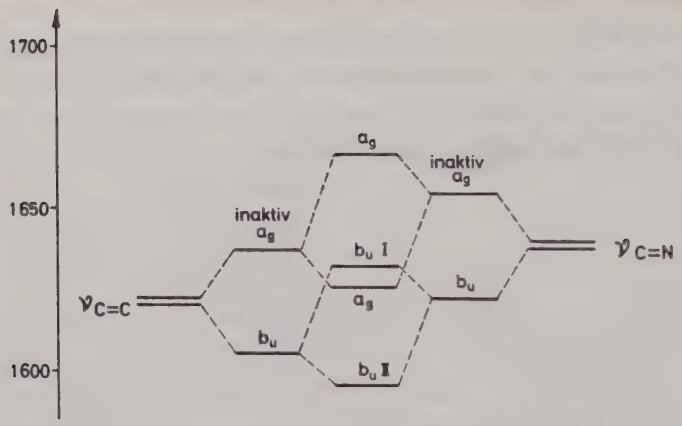


Abb. (4.10) C=C/C=N-Schwingungskopplung bei C_{2h}-Symmetrie

Da die Dehydrierung der p-Phenylendiamide zu den entsprechenden p-Chinondiimiden nicht stereospezifisch verläuft, - für C_{2v} und C_{2h} ist aus sterischen Gründen etwa gleicher Energieinhalt zu fordern - erwartet man im Infrarot bei Vorliegen von 50 % des C_{2v}-Isomeren auch die zweite $\nu_{C=N}$ (a_1) schwach IR-aktiv. Diese konnte allerdings für symmetrisch substituierte p-Chinondiimide (Tab. 4.35) nicht sicher zugeordnet werden.

Bei Symmetrieerniedrigung, d.h. bei unsymmetrisch substituierten p-Chinondiimiden sollte jedoch die Intensität dieser a_1-Bande ansteigen und tatsächlich findet man in den meisten Spektren des unsymmetrischen Typs bei 1670-1720/cm eine schwache scharfe Bande, die mit Vorbehalt dieser symmetrischen $\nu_{C=N}$ zuzuordnen ist (Tab. (4.36)).

In einem Diagramm (Abb. 4.11) sind abschließend die substituentenabhängigen Verschiebungen der gekoppelten $\nu_{C=N}$ und der $\nu_{C=C}$ von symmetrisch (a) und unsymmetrisch (b) N.N'-disubstituierten p-Chinondiimiden aufgetragen.

(Zum Vergleich sind lokalisierte C=N- und C=C-Valenzschwingungsfrequenzen eines Alkylazomethins und des Propens angegeben).

Tabelle (4.35) IR-aktive Valenzschwingungsfrequenzen der symmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinondiimide in cm^{-1}, in Nujol/Hostaflon-Suspensionen vom Typ R-N=⟨⟩=N-R

Nr.	R	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	$\Delta\nu_{C=N/C=C}$
4/1	$-CH(CH_3)_2$	1587	1574	13
4/2	$-C_6H_5$	1580	1562	18
4/3	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	1613	1579	34
4/4	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	1600	1582	18
4/5	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$	1618	1585	33
4/6	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	1600	1580	20
4/7	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	1582	1543	39
4/8	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	1605	1577	28
4/10	$-P(C_6H_5)_2$	1603	1577	26
4/11	-Cl	1572	1541	31
4/13	-OH	1567	1550	17

Tabelle (4.36) IR-aktive Valenzschwingungsfrequenzen der unsymmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinondiimide (in cm^{-1}) in Nujol/Hostaflon-Suspensionen vom Typ $R_1\text{-}N{=}\langle\bigcirc\rangle{=}N\text{-}R_2$

Nr.	R_1	R_2	$^{s}\nu_{C=N}$	$^{as}\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	Δ	$\nu_{C=O}$
4/14	$(CH_3)_2CH-$	$-C_6H_5$	1655	1567 1561	1553	14 8	
4/15	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	-	1597 1575	1560 +	37 15	1658
4/16	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	1718	1608 1603	1582	26 21	1653
4/18	C_6H_5-	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	1675	1618	1575	43	1642
4/19	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	1721	1587	-	-	1644
4/20	"	$-SO_2-\langle\bigcirc\rangle-CH_3$	1637	(1600) +	-	-	
4/21	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	1679	1642 1615	1565	77 50	
4/22	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_6H_5)_2$	1678	1647 1623	1580	67 43	
4/23	"	$-P(C_6H_5)_2$	1675	1644 1618	1577	67 41	
4/25	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	-	1587 1577	1565	22 12	1658 1626
4/26	"	$-SO_2-\langle\bigcirc\rangle-CH_3$	-	1600 ++	1543 ++	57	-
4/27	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	-	1605	-	-	1681
4/30	$(C_6H_5)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-$	$-SO_2-\langle\bigcirc\rangle-CH_3$	-	1608	1577	31	
4/31	C_6H_5-	-Cl	1709	(1631) 1605	1553	(78) 52	

+ Zuordnung unsicher

++ Aus einer Folge von jeweils drei Banden wurden die intensivsten ausgewählt

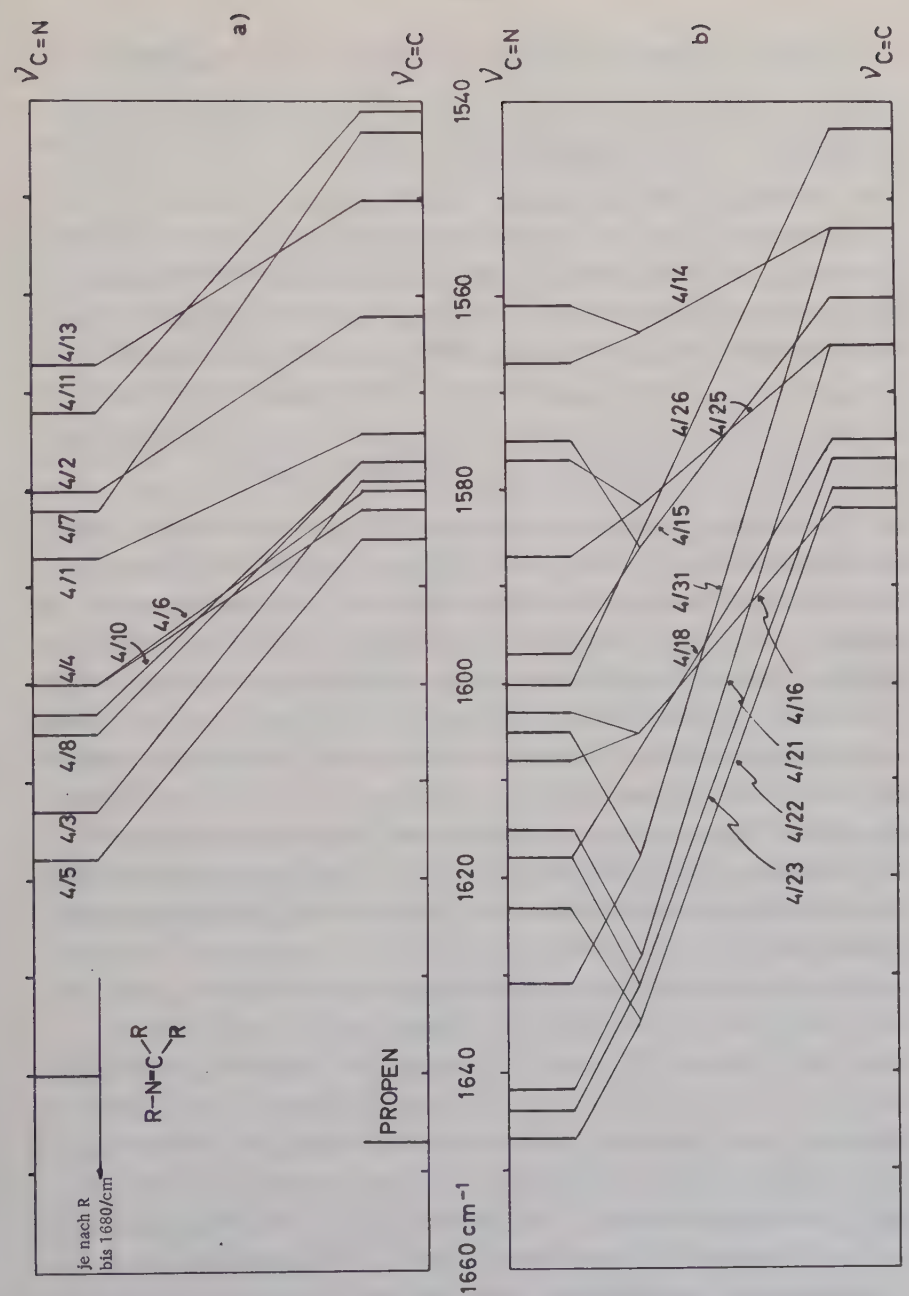


Abb. (4.11) C=N- und C=C-Valenzschwingungsfrequenzen von symmetrisch (a) und unsymmetrisch (b) N.N'-disubstituierten p-Chinondiimiden

4.5 Diskussion der spektroskopischen Daten von p-Chinonmono- und -diimiden

Die elektronenspektroskopischen Untersuchungen an mehr als 30 symmetrisch und unsymmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinondiimiden sowie p-Chinonmonoimiden sollten Auskünfte über Effekte N-ständiger Substituenten in CN-π-Systemen liefern (4.1). Voraussetzung dafür war, zunächst anhand eines Vergleichs mit dem erst jüngst befriedigend gedeuteten Absorptionsspektrum des p-Benzochinons[63,64,84] Aussagen über die für den lokalen p-Chinondiimid-Chromophor charakteristischen Anregungen zu gewinnen. Darüber hinaus sollte insbesondere die Symmetrieerniedrigung von D_{2h}/C_{2h} nach C_{2v}/C_s in unsymmetrisch substituierten Derivaten die Übergangsverbote einzelner Anregungen beeinflussen und damit einen Beitrag zur Interpretation der Absorptionen des p-Chinonmono- und -diimid-Chromophors liefern.

Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, daß weder anhand des umfassenden spektroskopischen Materials, noch mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen das ungewöhnlich komplizierte Absorptionsverhalten der p-Chinondiimid-Derivate befriedigend zu deuten ist. Hauptschwierigkeit bildet die durch bestimmte Substituenten veränderte Bandenzahl, die möglicherweise auf verschiedenartigen Bandenintensitäten oder aber darauf beruht, daß sich die häufig breiten Absorptionen meist nicht in mehrere Banden zerlegen lassen. So besitzen symmetrisch N.N'-disubstituierte p-Chinondiimide neben vereinzelt ausgeprägten $n \rightarrow \pi^*$-Maxima ($R_1 = R_2 = COCH_3$: 23700/250; SiR_3: 20750/100) bei D_{2h} bzw. C_{2h} verbotene $\pi \rightarrow \pi^*$-Banden zwischen 22500 und 30000/cm, deren molare Extinktionen ε_m von 720 bis 10000 reichen. Diese starken Intensitätsschwankungen beruhen einerseits mit Sicherheit auf Überlagerungen durch kürzerwellige Banden, zum anderen vermutlich auf einer Lockerung der Übergangsverbote infolge unterschiedlicher Verdrillungen um die N-Substituenten-Achse. Auch bei unsymmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinondiimiden ist nur im Falle der Phenyl/Silyl-Verbindung 4/32 ein $n \rightarrow \pi^*$-Übergang sicher zuzuordnen; Anzeichen für zwei $n \rightarrow \pi^*$-Anregungen ($n_{R_1} \rightarrow \pi^*$, $n_{R_2} \rightarrow \pi^*$) ließen sich in keinem Fall erkennen. Hauptgrund für das Fehlen der $n \rightarrow \pi^*$-Maxima dürfte wiederum die Überlagerung durch die im Bereich von 20000-28000/cm (ε_m = 2100-29000) auftretenden und nur bei D_{2h}/C_{2h}-Symmetrie verbotenen $\pi \rightarrow \pi^*$-Absorptionen sein. Kürzerwellig folgen jeweils ein bis zwei erlaubte $\pi \rightarrow \pi^*$-Hauptmaxima (31000-39000/cm), feinstrukturierte ^1L_b-Banden (35000/cm) sowie weitere Banden, die lokalen Anregungen des Grundchromophors und/oder der Substituentengruppen zugeschrieben werden können (45000/cm).

In den p-Chinonmonoimiden schließlich wird das Spektrum durch eine Folge von $n \rightarrow \pi^*$-Übergängen (20400-27400/cm), je zwei Übergängen zwischen 32500-39500/cm sowie der oben erwähnten wenig substituentenabhängigen Absorption bei 44000/cm bestimmt.

Eine in dieser Form nur anhand des Spektrentyps vorgenommene Klassifizierung bietet nur wenige Anhaltspunkte für eine Diskussion der Substituenten-Effekte. Auch die unter (4.4) behandelten IR-Daten eröffnen keine neuen Gesichtspunkte, da anstelle von lokalisierten C=N- und C=C-Schwingungen lediglich gekoppelte und für die Substituenten unspezifische Gruppenfrequenzen zu beobachten sind.

Es stellt sich somit die Frage, warum das so einfach erscheinende 8-Zentren-π-System des gekreuzt konjugierten Grundchromophors derartige Schwierigkeiten bei der Zuordnung der spektroskopischen Daten bereitet. In erster Linie sind hier die komplizierten sterischen Verhältnisse anzuführen. Während das p-Benzochinon nur der Punktgruppe D_{2h} angehören kann, sind als lokale Symmetrien für trans- oder cis-p-Chinondiimid die beiden Möglichkeiten C_{2h} oder C_{2v} gegeben. Bei Einschluß der Gruppen R kann die Symmetrie je nach der unterschiedlichen Substituentengeometrie und -anordnung weiterhin bis C_s oder C_1 erniedrigt werden. Da Röntgenstrukturdaten über mögliche Konformere nicht vorliegen, bleibt nur die Möglichkeit, anhand von Wirkungsradienmodellen die verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten der Substituentengruppen sowie die Verdrillungen um die N-R-Substituenten-Achse abzuschätzen, wie dies in den folgenden Abbildungen (4.12-4.14) für N.N'-Diisopropyl-, -Diphenyl und -Diacetyl-p-Chinondiimid geschehen ist.

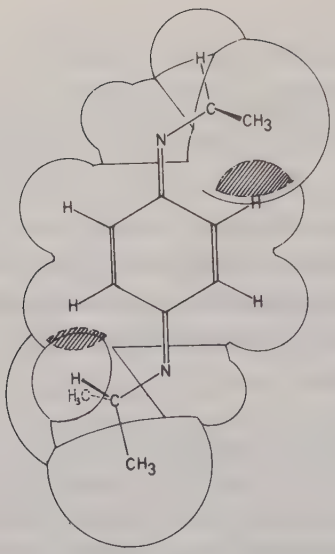


Abb. (4.12): Wirkungsradienmodell des N.N'-Diisopropyl-p-Chinondiimids [100] mit den verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten der Isopropylgruppe.

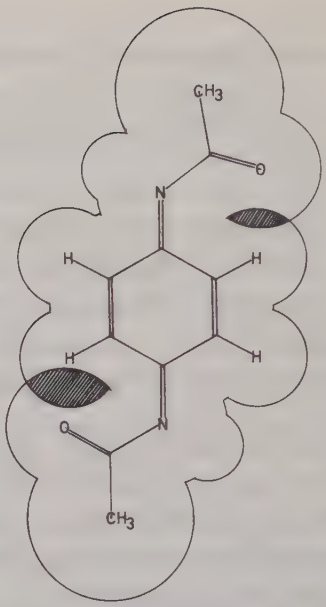


Abb. (4.13): Wirkungsradienmodell des trans-N.N'-Diacetyl-p-Chinondiimids [100] mit 120°- bzw. 126°-Winkel C=N-C und N-C=O.

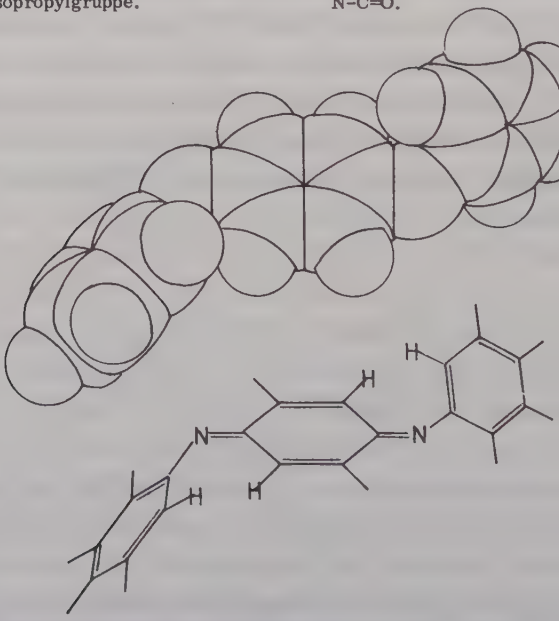


Abb. (4.14) Wirkungsradienmodell des N.N'-Diphenyl-p-Chinondiimids [100]

Winkelabschätzungen mit Hilfe von Kalottenmodellen zeigen deutlich, daß infolge der teilweise stark überlappenden Wirkungsradien mit Verdrillungen um die N-R-Substituentenachse zwischen etwa 15^0 (R = CH_3CO) bis 40^0 (R = C_6H_5) aus der Ebene des chinoiden Kerns zu rechnen ist, sofern die C=N-R-Winkel zu 120^0 angenommen werden. Bei geringfügiger Aufweitung der C=N-R-Winkel sind für das Diacetyl-p-Chinondiimid mit s-cis-ständiger Acetyl-Carbonyl-Gruppe Koplanarität, in allen übrigen Fällen nicht planare Gesamtsysteme zu erwarten.

Weiterhin liegen bisher für gekreuzt konjugierte Systeme keine systematischen Röntgenstrukturbestimmungen vor, die Aussagen über eine eventuell veränderte Bindungsalternanz ($d_{C=C} : d_{C-C}$) in Abhängigkeit vom Substituenten gestatten. Für p-Benzochinon betragen die Abstände $d_{C=C}$ = 1.32 Å und d_{C-C} = 1.46 Å[100]. Hier ist unter Umständen mit erheblichen Abstandsänderungen zu rechnen, die bereits im HÜCKEL-MO-Schema (vgl. Abb. 4.1) die Lage der einzelnen Molekül-Orbitale stark beeinflussen.

Mit den vorstehend diskutierten Einschränkungen sollen im folgenden einige empirische Regelmäßigkeiten abgeleitet und mit Vorbehalten diskutiert werden.
Im Platt-Diagramm (4.15) ist der Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Hauptbande (III) der p-Chinondi- und -monoimide dargestellt.

Wie ersichtlich, liegen die Absorptionsmaxima in allen p-Chinondiimiden durchwegs langwelliger als die entsprechende Bande des p-Benzochinons, wobei sich folgende Abstufung in der Reihe der symmetrisch substituierten Derivate ergibt: Das nur induktiv beeinflußte p-Chinon-System absorbiert am kurzwelligsten, während sich die zusätzlich konjugativ wirksamen Substituenten in zwei weitere Gruppen, die Acyl- (Ausnahme R = SiR_3) sowie Heteroatom-Reste unter Einschluß des Phenylsubstituenten einteilen lassen. Wie weiterhin die ebenfalls in Abb. (4.15) enthaltenen, unsymmetrisch substituierten Derivate des p-Chinondiimids und p-Chinonmonoimids zeigen, lassen sich aus den unterschiedlichen Verschiebungseffekten jedoch keine allgemeinen Substituentenregelmäßigkeiten ableiten. Insgesamt gesehen zeigt sich, daß eine, wenn auch geringe konjugative Wechselwirkung der Reste R_1/R_2 mit dem p-Chinonimid-Chromophor vorhanden ist und bei $R_1 = R_2$ - bezogen auf die induktive Standardverbindung N.N -Dialkyl-p-Chinondiimid - immerhin eine zusätzliche bathochrome Verschiebung von 1500-6150/cm bewirkt.

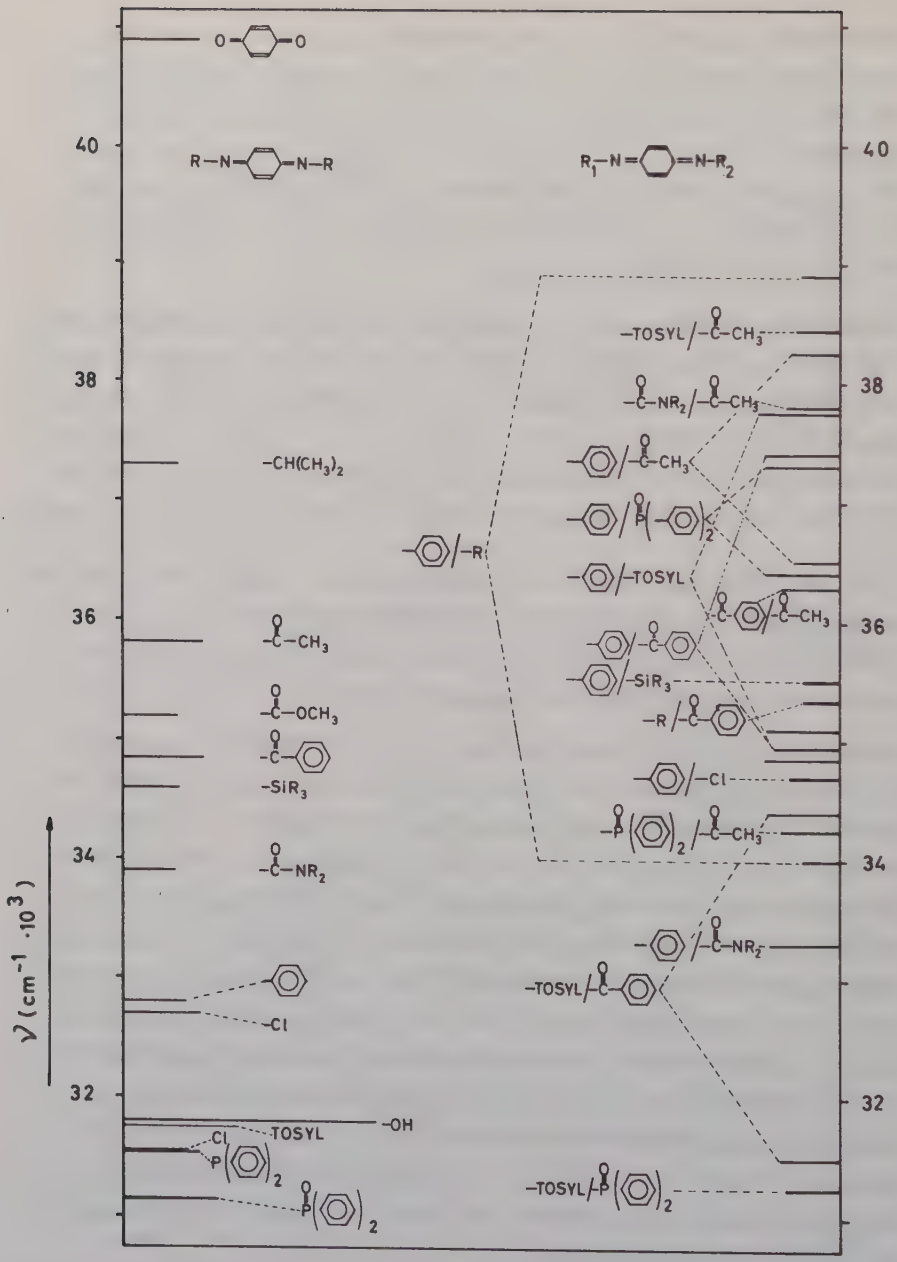


Abb. (4.15) Platt-Diagramm der $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge (III) von symmetrisch und unsymmetrisch N. N'-disubstituierten p-Chinondiimiden

Gegen eine Konjugation über das gesamte gekreuzt-konjugierte π-System des p-Chinondiimids sprechen die folgenden Argumente: Die vermehrte Bandenzahl der unsymmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinondiimide sowie das Fehlen einer eindeutig als "Charge-Transfer"-Übergang aufzufassenden Bande legt eine mögliche Interpretation über additiv aus Teilchromophor-Anregungen zusammensetzbare Spektren nahe. Anhand von Diagrammen für die $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge einiger ausgewählter Beispiele soll dieser Vorschlag verdeutlicht werden.

In (4.16) sind als repräsentative Fälle solche angeführt, in denen (a) bei z.B. Phenyl/Alkyl-Substituenten infolge der weit auseinanderliegenden $\pi \rightarrow \pi^*$-Absorptionen (III) der symmetrischen Derivate in der gemischten Phenyl/Alkyl-Verbindung die Maxima - wenn auch verschoben - beibehalten werden. Phenyl/Chlor- (b) und Acetyl/Benzoyl-p-Chinondiimid (c) stellen Vertreter dar, bei denen die zugehörigen unsymmetrischen Derivate auf Grund der nahezu gleichen Lage der Maxima in den symmetrischen Verbindungen nur eine isolierte (breite) Bande zeigen. In (d) ist schließlich ein analoger Zuordnungsvorschlag unter Einbeziehung eines p-Chinonmonoimids dargestellt. Ähnliche Beziehungen lassen sich auch in allen anderen Fällen aufstellen. Damit bliebe die Vorstellung zu erläutern, wie eine derartige Teilchromophor-Anregung und die hieraus folgende "Additivität" der Spektren zustandekommen könnte. Bei schwacher Kopplung beeinflussen sich die Molekülorbitale zweier Teilsysteme vorwiegend induktiv, wobei im allgemeinen nur geringfügige Änderungen resultieren. Insgesamt nimmt jedoch die Zahl der Zentren und damit die der π- und π^*-Niveaus zu. Die in den Elektronenspektren auftretenden Banden sollten bei schwacher konjugativer Wechselwirkung in erster Näherung auch im Gesamtsystem ihre für das unkombinierte Teilsystem charakteristischen Merkmale beibehalten. Im Rahmen einer Störungsbetrachtung beinhaltet diese Vorstellung eine Entkopplung, wobei jeweils zwei Teilsysteme $R_1\text{-}N{=}\!\!<$ bzw. $>\!\!C{=}N\text{-}R_2$ verbleiben würden. Die für die Elektronenspektren der symmetrischen Derivate charakteristischen Banden sollten sich daher im betreffenden unsymmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinondiimid, modifiziert durch schwache induktive und konjugative Effekte, wiederfinden. Eine Einschränkung erfahren derartige Überlegungen durch die bei den p-Chinon-monoimiden sowie bei den symmetrisch substituierten p-Chinon-diimiden beobachtete gleiche Bandenzahl, die - mit Vorbehalt wegen des nicht zerlegbaren langen Absorptionsanstieges zur Hauptbande (III) (vgl. 4.33) - für die ersteren auch eine Deutung über p-Benzochinon-analoge Elektronenspektren zulassen.

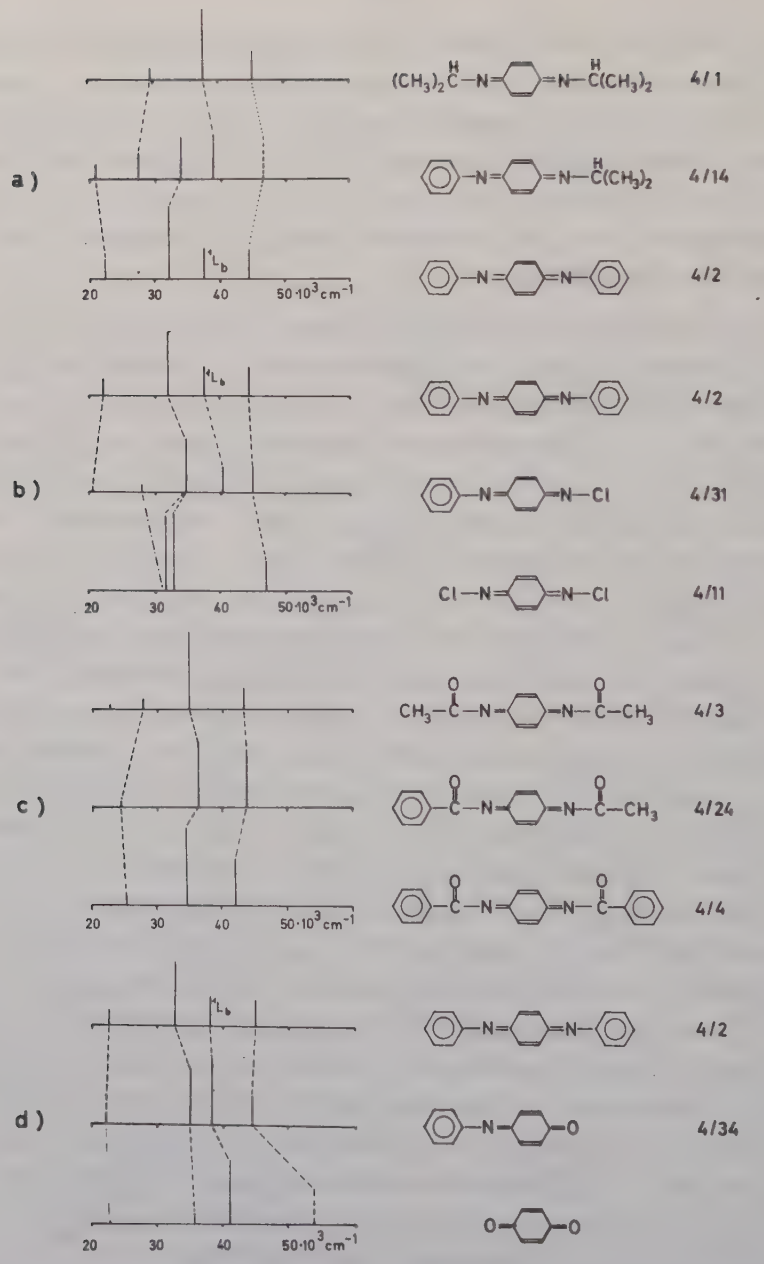


Abb. (4.16) Bandenfolge und Intensitäten von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten p-Chinonimid-Derivaten

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit zeigte es sich, daß die Elektronenspektren der Derivate des gekreuzt konjugierten p-Chinondiimid-Systems auf Grund der vielfältigen und unterschiedlichen sterischen und elektronischen Substituenteneinflüsse erhebliche Zuordnungsschwierigkeiten bereiten. Weitere Untersuchungen sollen durch ergänzende Informationen zur Interpretation beitragen:

Geplant ist insbesondere die Synthese einiger kernalkylierter Derivate der p-Chinondiimide, da die Kernsubstituenten vor allem die Intensität der verbotenen $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge beeinflussen. Darüber hinaus sollen die wenigen auf Grund ihrer Löslichkeit geeigneten Verbindungen auf ihre Sovatochromie hin untersucht werden. Ferner erhoffen wir aus weiteren Messungen, wie der des Polarisationsgrades oder der Reduktionspotentiale, zusätzliche Aussagen über die Beeinflussung von Grund- und Anregungszustand bei Variation der Substituenten. Schließlich sollten ergänzende Berechnungen nach dem PPP-Verfahren - im Gegensatz zu HÜCKEL-MO-Abschätzungen - weitere Argumente zu der so schwierigen Bandenzuordnung liefern können.

5 Beschreibung der Versuche

5.1 Arbeits- und Analysenmethoden, Aufnahme und Auswertung der Spektren

Allgemeine Arbeitsmethoden. Da viele der teils bekannten, teils unbekannten Verbindungen hydrolyse- und luftempfindlich waren, wurde zumeist in Schlenkgeräten unter Reinststickstoff oder in der Hochvakuumapparatur umgesetzt und aufgearbeitet.

Analysen. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff ließen sich mikroanalytisch durch Verbrennung ermitteln. Größere Abweichungen von den berechneten Werten waren vor allem im Falle der Bis-Phosphoniumsalze des N.N'-Dichlor-p-Chinondiimids unvermeidlich, da sie sich bei Zimmertemperatur auch an trockener Luft spontan zersetzen.

Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten entweder kryoskopisch - gegebenenfalls unter Reinststickstoff - in einer BECKMAN-Apparatur oder in einem Mechrolab-Osmometer 301 A.

Infrarotspektren registrierte ein PERKIN-ELMER Infrarot-Spektrograph Modell 21 mit Natriumchlorid- bzw. Caesiumchlorid-Prisma. Die Substanzen wurden in Nujol- und Hostaflon-Suspensionen oder als Kaliumbromidpreßlinge vermessen.

Elektronenspektren nahmen wir mit einem CARY-Spektrophotometer Modell 14 auf. Als Lösungsmittel dienten brechungsindexreine Uvasole der Firma MERCK, die für hydrolyseempfindliche Substanzen in Stickstoffumlaufapparaturen getrocknet wurden.

^{1}H-Kernresonanzspektren wurden in einem VARIAN A 60 Spektrometer zumeist mit externem Standard vermessen.

Die Fehlergrenzen der angegebenen Spektraldaten werden infolge der zahlreichen möglichen Fehlerquellen (Wäge-, Verdünnungs- und Ablesungsgenauigkeiten, Zersetzlichkeit der Substanz usw.) bezüglich der Bandenlage auf maximal 100/cm und bezüglich der molaren Extinktionen auf maximal 10 % abgeschätzt.

5.2 Phosphazine und Ketazine

5.21 Versuche zur Darstellung von Bis-Triphenylphosphinazin

(A) Umsetzung von N-Chlor-Triphenylphosphinimin mit Lithium/Natriumazid

Die Darstellung des N-Chlor-Triphenylphosphinimins erfolgte nach der von L. BIRKHOFER [2] und R. APPEL [3] gegebenen Vorschrift (vgl. 2.2). Schmp. 180° (Lit. 180-181°)

$C_{18}H_{15}ClNP$ Molgew: 311.7 $N_{ber.}$ 4.50 %
$N_{gef.}$ 4.36 %

In mehreren Versuchen werden jeweils 10 mMol N-Chlor-Triphenylphosphinimin mit 10 mMol Lithium- oder Natriumazid in Tetrahydrofuran oder Methylenchlorid in der Hochvakuumapparatur bei einer thermostasierten Badtemperatur von 25° magnetisch gerührt, wobei den Reaktionsmischungen 4, 5 und 7 jeweils zu Beginn der Versuche 10 mMol Triphenylphosphin beigemengt wurden. Die entwickelten Stickstoffmengen konnten nach Einfrieren der Lösungen gasvolumetrisch bestimmt werden und ergaben bei den einzelnen Versuchen bezogen auf Normalbedingungen folgende Werte:

Nr.:	1	2	3	4	5	6	7
ml N_2:	106.4	75	31	34	-	-	50
% N_2:	47	33	14	15	-	-	22

Der mit fortschreitender Reaktionsdauer gebildete farblose Niederschlag enthielt wechselnde Mengen Alkalichlorid neben unumgesetztem Alkaliazid. Die Chloridbestimmung erfolgte nach Entfernen des Azids durch 10minütiges Kochen des Niederschlags mit 2n Salpetersäure:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Me	Na	Na	Na	Li	Li	Na	Li
mg Cl +	90	23	47	188	200	113	99
% Cl +	25	6.5	13	53	56	32	27

+ bezogen auf den Gesamtgehalt an Cl.

Die erstaunlich hohen Chloridgehalte bei den Versuchen 4, 5 und 6 gegenüber den gemessenen N_2-Werten erklären sich durch die bereits zu Beginn der Versuche erfolgten Triphenylphosphin-Zugabe - bei den Versuchen 1, 2, 3 und 7 erfolgte sie erst nach dem Abtrennen des Niederschlags - wodurch offensichtlich die wenig löslichen Nitridsalze $(C_6H_5)_3P\text{-}N\text{-}P(C_6H_5)_3^{\oplus}\ X^{\ominus}$ mit wechselndem Gehalt an Chlorid und Azid als Anion ausfallen. Eine Färbung der Reaktionslösungen wurde in keinem Falle beobachtet. Beim Eindunsten der farblosen Filtrate hinterblieben braune Schmieren, die IR-spektroskopisch nicht charakterisierbar waren und aus denen erst durch Hydrolyse in kochender Kalilauge wechselnde Mengen Triphenylphosphinoxid isoliert werden konnten.

(B) Darstellung von Triphenylphosphonium-Hydrazin-Bromid

In eine Suspension von 5 g Triphenylphosphordibromid (11.6 mMol) in Toluol werden bei -10^0 0.18 g wasserfreies Hydrazin (5.8 mMol) eingetropft. Erst nach mehrstündigem Rühren und Erwärmen auf Zimmertemperatur bildete sich ein feinkörniger Niederschlag. Auch nach erfolgter Triäthylamin-Zugabe bleiben Lösung und Niederschlag - der als 1:1-Gemisch aus Triphenylphosphordibromid und Triphenylphosphonium-Hydrazin-Bromid identifiziert werden konnte - unverändert farblos.
Bei einer Wiederholung des Versuchs wurden 1:1-Gemische von Hydrazin und Triphenylphosphordibromid bei $+50^0$ umgesetzt und der gebildete flockige farblose Niederschlag nach dem Abtrennen von der ebenfalls farblosen Lösung mit überschüssigem Natriumamid in Toluol behandelt. Jedoch konnte nur reines Triphenylphosphonium-Hydrazin-Bromid nicht dagegen das freie Triphenylphosphin-Hydrazon isoliert werden:

$C_{18}H_{18}BrN_2P$ Molgew. 373.2 $N_{ber.}$ 7.52%
$N_{gef.}$ 7.28%

Die Substanz zersetzte sich oberhalb 240^0.
Aus weiteren Versuchen mit 2:1-Mischungen von Triphenylphosphordibromid und Hydrazin in Natriumamid/Toluol oder Lithium-n-Butyl in Äther ergaben sich keine Hinweise auf die Bildung des Bis-Triphenylphosphin-Azins.

5.22 P-Triphenylphosphazine

Von den in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Darstellung der P-Triphenyl-Phosphazine (vgl. 2.21) wurden folgende benutzt:

(A) Die Umsetzung von Phosphindihalogenid mit Hydrazon [8]

(B) Die Umsetzung von Phosphin mit Diazoalkan [5]

Das Verfahren (A) ist besonders zur Darstellung von Derivaten der aliphatischen und aromatischen Aldehyde und Ketone geeignet, während das Methyliden-Phosphazin zweckmäßigerweise nach Verfahren (B) synthetisiert wird.
Die Ausbeuten und Analysendaten der bereits bekannten Verbindungen sind in Tab. 5.1 zusammengestellt.

Tabelle (5.1) Daten zur Darstellung von P-Triphenyl-Phosphazinen vom Typ $(C_6H_5)_3P{=}N{-}N{=}C\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$

Nr.	R_1	R_2	Verfahren	MG	Summenformel	Analysendaten	C	H	N
2/2	$-CH_3$	$-CH_3$	A	332.4	$C_{21}H_{21}N_2P$	Ber.	75.88	6.37	8.12
						Gef.	75.96	6.40	8.07
2/3	$-CH_3$	$-C_6H_5$	A	194.5	$C_{26}H_{23}N_2P$	Ber.	79.10	5.89	7.13
						Gef.	78.89	5.96	7.18
2/4	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	A	456.5	$C_{31}H_{25}N_2P$	Ber.	81.40	5.48	6.11
						Gef.	81.18	5.46	6.09
2/5	-H	-H	B	304.3	$C_{19}H_{17}N_2P$	Ber.	74.98	5.63	9.21
						Gef.	75.07	5.77	9.02

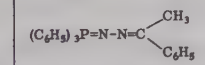
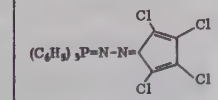
P=N- und C=N-Valenzschwingungsfrequenzen

Die dargestellten Phosphazine sollten sämtlich in der trans-Konfiguration vorliegen und je nach Kopplung der C=N- und P=N-Gruppen charakteristische C=N- und P=N-Valenzschwingungsfrequenzen erwarten lassen.

Während für Phosphinimine durch ^{15}N-Markierung die P=N-Bande im Bereich von 1380-1150/cm zu lokalisieren war [61], deuten Untersuchungen an ^{15}N-markierten Phosphazinen[101] darauf hin, daß eine intensive, breite, häufig als Doublette ausgebildete Bande zwischen 1040 und 1100/cm der P=N-Schwingung in dieser Verbindungsklasse zuzuordnen ist. Da die stark substituentenabhängige Lage der P=N-Valenzabsorption bisher nur für sehr wenige P=N-Systeme durch Markierung eindeutig festgelegt werden konnte, ist die Zuordnung bei zahlreichen Verbindungen vor allem deshalb noch unsicher, weil P-Phenyl-Derivate im fraglichen Bereich eine intensive Absorption aufweisen, bei der es sich um eine charakteristische, substituentenabhängige Phenylschwingung handelt (sog. "P-Phenyl-Bande"). Unter der Voraussetzung einer elektronischen Wechselwirkung zwischen den Fragmenten P=N und N=C bleibt der Einfluß von Substituenten am Methyliden-Kohlenstoff auf die Lage der P=N-Schwingung zunächst noch unklar.

Über die getroffenen Bandenzuordnungen unterrichtet Tab. (5.2), in die zu Vergleichszwecken neben Triphenylphosphinimin auch Triphenylphosphinoxid aufgenommen wurde.

Tabelle (5.2) IR-Daten dargestellter Phosphazine und des Bis(triphenylphosphin)-azins (in cm^{-1})

Nr.	Verbindung	$\nu_{P=N}$	$\nu_{C=N}$	Medium
2/1	$(C_6H_5)_3P=N-N=P(C_6H_5)_3$	1108 1101	-	Nujol/Hostaflon
2/2	$(C_6H_5)_3P=N-N=C(CH_3)_2$	1048	1558	"
2/3		1057	1584	"
2/4	$(C_6H_5)_3P=N-N=C(C_6H_5)_2$	1060 +	1570	"
2/5	$(C_6H_5)_3P=N-N=CH_2$	1040	1550	"
		1183	1512	"
	$(C_6H_5)_3P=NH$	1193	-	"
	$(C_6H_5)_3P=O$	1190 1184	-	"

+ In der Literatur getroffene Zuordnungen der Banden bei 1176 und 1170/cm als $\nu_{P=N}$ erscheinen als fragwürdig.

5.23 Alkyl- und Aryl-Ketazine

Zur Darstellung der Ketazin-Derivate wurden von den in der Literatur angegebenen Verfahren (vgl. 2.31) folgende benutzt:

(A) Die Umsetzung von Hydrazin und Keton [14]

(B) Die Umsetzung von Hydrazon und Keton [14]

(C) Die Umsetzung von Hydrazon und Jod [14]

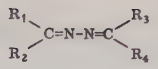
Die Ausbeuten und Analysendaten der dargestellten Verbindungen finden sich in Tab. (5.2) zusammengefaßt.

Bis-Isopropyliden-Azin 2/6 wird nach Verfahren (A) durch Eintropfen von 10 g wasserfreiem Hydrazin (0.31 Mol) in eine Bariumoxid/Aceton-Suspension bei -20° dargestellt. Nach dem Abnutschen wird die stark lichtbrechende Flüssigkeit der fraktionierten Destillation unterworfen; das in 75proz. Ausbeute (16 g) isolierte Rohprodukt liefert nach erneuter Destillation 14 g (65 %) reines 2/6 mit Sdp. 130-131.5°.

Bis-(Methyl, Phenyl)Methyliden-Azin 2/7 erhält man nach Verfahren (A) aus 30 g Acetophenon (0.25 Mol) und 9 g wasserfreiem Hydrazin (0.3 Mol) im Bombenrohr durch 5stündiges Erhitzen auf 100°. Das gelbe grobkristalline Rohprodukt (32 g, 98 %) wird aus Äthanol zu gelben Blättchen mit Schmp. 121° umgelöst; Ausbeute 26 g (83 %).

Bis-Diphenylmethyliden-Azin 2/8 Nach Verfahren (C) werden 6 g Benzophenonhydrazon (31 mMol) mit 4 g Jod (16 mMol) in 20 ml Äthanol oxydiert. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus Äthanol/Diäthyläther verbleiben 5.2 g (95 %) reines 2/8 als hellgelbe glänzende Prismen mit Schmp. 162°.

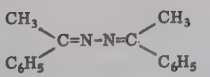
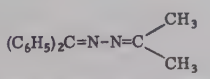
Isopropyliden-Diphenylmethyliden-Azin 2/9 entsteht nach Verfahren (B) aus 5 g Benzophenonhydrazon (28 mMol) und reinem Aceton unter Zusatz von geglühtem Kaliumcarbonat. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird das hellgelbe Rohprodukt (5 g, 75 %) mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Es verbleiben 3 g (49 %) reines 2/9 mit Schmp. 60-61°.

Tabelle (5.3) Daten zur Darstellung der Ketazine vom Typ 

Nr.	R_1	R_2	R_3	R_4	Verfahren	MG	Summenformel	Analysendaten	C	H	N
2/6	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	A	112.2	$C_6H_{12}N_2$	Ber.	64.10	10.74	25.15
								Gef.	64.40	10.90	25.04
2/7	$-CH_3$	$-C_6H_5$	$-CH_3$	$-C_6H_5$	A	236.3	$C_{16}H_{16}N_2$	Ber.	81.40	6.80	11.86
								Gef.	81.22	6.85	11.50
2/8	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	C	360.5	$C_{26}H_{20}N_2$	Ber.	86.52	5.60	7.79
								Gef.	86.43	5.66	7.89
2/9	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-CH_3$	$-CH_3$	B	236.3	$C_{16}H_{16}N_2$	Ber.	81.40	6.80	11.86
								Gef.	81.60	7.00	11.66

In den untersuchten Azin-Derivaten 2/6 bis 2/9 , die ebenso wie die Phosphazine 2/2 - 2/5 und das Bis(triphenylphosphin)-azin 2/1 ausschließlich in der trans-Form vorliegen, sollten zwei C=N-Valenzschwingungen auftreten: eine kurzwellige, symmetrische, die in C_{2h} infrarot-inaktiv ist, sowie eine energieärmere, antisymmetrische, die in jedem Falle IR-aktiv sein muß und im Bereich von 1570-1656/cm auch beobachtet wird. In der anschließenden Tab. (5.4) sind die IR-aktiven C=N-Valenzfrequenzen der Ketazine 2/6 bis 2/9 angegeben.

Tabelle (5.4) IR-aktive C=N-Valenzfrequenzen der untersuchten Ketazine (in cm^{-1})

Nr.	Verbindung	$\nu_{C=N}$	Medium
2/6	$(CH_3)_2C=N-N=C(CH_3)_2$	1656	flüssig
2/7		1610	Nujol/Hostaflon
2/8	$(C_6H_5)_2C=N-N=C(C_6H_5)_2$	1570	"
2/9		1634 1620	"

5.3 Phosphinimine und Azomethine von Anilin und p-Phenylendiamin

Zur Darstellung der Azomethine des Anilins und p-Phenylendiamins, denen formal als Phosphoranaloga auch die entsprechenden Mono- und Diphosphinimine zuzuordnen sind, empfehlen sich von den in der Literatur beschriebenen Methoden

A) die Umsetzung von Amin und Keton bzw. Aldehyd, [14]

B) die Umsetzung von Amin und Diäthylacetal, [102]

C) die Umsetzung von Amin und Triphenylphosphordibromid. [60]

Die einzelnen Verfahren wurden bereits in 3.1 erläutert. Die Tabellen 5.5 und 5.6 enthalten die analytischen Daten.

Benzyliden-Anil 3/1 wird nach Verfahren A aus 15 g reinem Benzaldehyd (0.14 Mol) und 13 g Anilin (0.16 Mol) durch Erwärmen auf 170-180° dargestellt. Beim Umlösen des öligen Rohprodukts aus Chloroform erhält man reines 3/1 in farblosen Kristallen vom Schmp. 48-49°; Ausbeute 90 %.

Acetophenon-Anil 3/2 entsteht nach Verfahren B aus 30 g Acetophenondiäthylacetal (0.155 Mol) und 13 g Anilin (0.16 Mol) durch zweistündiges Erhitzen auf 160-170°. Der Verlauf der Umsetzung läßt sich bequem anhand des abdestillierenden Äthanols verfolgen. Aus Chloroform kristallisieren 92 % der Verbindung vom Schmp. 40-41° in farblosen Nadeln aus.

Benzophenon-Anil 3/3 gewinnt man nach Verfahren A durch Kondensation von 10 g Benzophenon (60 mMol) mit 5 g Anilin (60 mMol) durch 15minütiges Erhitzen auf 160-170°. Nach dem Umlösen des gelben Kristallbreies aus wenig Chloroform verbleiben 12.2 g (86 %) reines 3/3 als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 112-114°.

Tetraphenylphosphinimin 3/4 wird nach Verfahren C aus 12.6 g Triphenylphosphordibromid (30 mMol) und 2.5 g Anilin (30 mMol) bei 0° in Gegenwart von überschüssigem Triäthylamin dargestellt. Umkristallisation des Rohproduktes aus Benzol/Petroläther (80-100°) liefert in 85proz. Ausbeute farblose Prismen vom Schmp. 131-132°.

Tabelle (5.5) Analytische Daten der Azomethine und des Phosphinimins des Anilins vom Typ R=N-

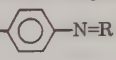
Nr.	R	Verfahren	MG	Summenformel	Analysendaten	C	H	N
3/1		A	181.2	$C_{13}H_{11}N$	Ber.	85.63	6.23	8.14
					Gef.	85.58	6.21	8.19
3/2		B	195.3	$C_{14}H_{13}N$	Ber.	86.20	6.70	7.18
					Gef.	86.18	6.57	6.96
3/3	$(C_6H_5)_2C=$	A	257.6	$C_{19}H_{15}N$	Ber.	88.93	5.63	5.44
					Gef.	88.89	5.60	5.41
3/4	$(C_6H_5)_3P=$	C	353.5	$C_{24}H_{20}NP$	Ber.	81.62	5.71	3.98
					Gef.	81.60	5.69	3.88

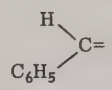
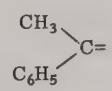
Bis(Benzyliden)-p-Phenylendiamin 3/5 wird nach Verfahren A durch Kondensation von 10.6g Benzaldehyd (0.1 Mol) mit 5.4g p-Phenylendiamin (50 mMol) in blaßgelben Blättchen vom Schmp. 139° erhalten; Ausbeute 90%.

Bis(Methyl, Phenyl)methyliden-p-Phenylendiamin 3/6 erhält man aus 19.4g Acetophenondiäthylacetal (100 mMol) und 5.4g p-Phenylendiamin (50 mMol) nach Verfahren B durch dreistündiges Erhitzen auf 190°. Die Umkristallisation aus Chloroform liefert 81% gelbe Nadeln vom Schmp. 212°.

Bis(Diphenyl)methyliden-p-Phenylendiamin 3/7 wird nach Verfahren A aus 20g Benzophenon (0.11 Mol) und 5.4g p-Phenylendiamin (50 mMol) durch fünfstündiges Erhitzen auf 160-170° erhalten. Das Rohprodukt liefert - aus Chloroform umkristallisiert - 27% goldgelbe Kristalle mit Schmp. 179°.

1.4-Bis(Triphenylphosphinimin)benzol 3/8 entsteht nach Verfahren C aus 42g Triphenylphosphordibromid (0.1 Mol) und 5.4 g p-Phenylendiamin (50 mMol) bei 0° in Gegenwart von überschüssigem Triäthylamin als Halogenwasserstoffacceptor. Nach dem Auflösen des Rohprodukts in Dioxan kristallisieren 22g (69%) reines 3/8 als tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 246°.

Tabelle (5.6) Analytische Daten der Azomethine und des Phosphinimins des p-Phenylendiamins vom Typ R=N-  -N=R

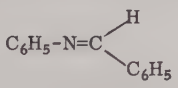
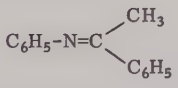
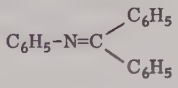
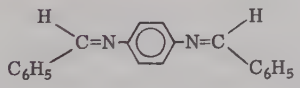
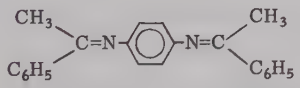
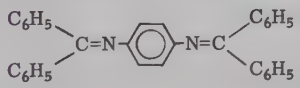
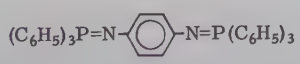
Nr.	R	Verfahren	MG	Summenformel	Analysendaten	C	H	N
3/5		A	284.3	$C_{20}H_{16}N_2$	Ber.	84.73	5.42	9.85
					Gef.	84.71	5.39	9.88
3/6		B	292.2	$C_{22}H_{20}N_2$	Ber.	84.60	6.43	8.97
					Gef.	84.89	6.32	9.07
3/7	$(C_6H_5)_2C=$	A	439.2	$C_{32}H_{24}N_2$	Ber.	87.92	5.66	6.42
					Gef.	87.85	5.68	6.32
3/8	$(C_6H_5)_3P=$	C	629.2	$C_{42}H_{34}N_2P_2$	Ber.	80.25	5.40	4.45
					Gef.	80.30	5.31	4.41

P=N- und C=N-Valenzschwingungsfrequenzen

In Benzalanilin und vergleichbaren Verbindungen wird bei trans-ständigen Phenylsubstituenten für den N-Phenylkern eine größere Verdrillung diskutiert als für den C-Phenylkern (vgl. 2.3). Im Acetophenon-Derivat 3/2 ist ferner mit einer erheblichen Überlappung der Wirkungsradien der Methylgruppe und des o-Wasserstoffs vom N-Phenylkern zu rechnen. Die daraus resultierende Vergrößerung der Torsionswinkel für beide Phenylkerne macht sich unter anderem in einer kurzwelligen Verschiebung der C=N-Valenzschwingungsfrequenz bemerkbar, die mit 1639/cm bereits deutlich im Bereich der isolierten C=N-Schwingungsfrequenzen von 1630-1680/cm liegt. Unter der Annahme konstanter Bindungswinkel am C=N-Chromophor ist eine analoge Verbindung des Benzophenons nur unter der Voraussetzung denkbar, daß entweder beide Phenylringe propellerartig aus der Ebene des C=N-Chromophors herausgedreht sind, oder aber der cis-ständige C-Phenylring nahezu senkrecht zur Ebene des um zwei Phenylreste vergrößerten C=N-π-Systems steht (vgl. Abb. 2.8).

Die praktisch identischen Lagen der C=N-Valenzschwingungsfrequenzen der Azomethine des Anilins und p-Phenylendiamins belegen die geringe Konjugationsleitfähigkeit des p-Phenylenkerns, die etwa mit der einer Methylengruppe vergleichbar ist.
Die IR-spektroskopischen Daten der untersuchten Verbindungen sind in Tab. (5.7) zusammengestellt.

Tabelle (5.7) C=N- und P=N-Valenzschwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von Azomethinen und Phosphiniminen des Anilins und p-Phenylendiamins in Nujol/Hostaflon-Suspensionen

Nr.	Verbindung	CN	PN
3/1		1623	-
3/2		1639	-
3/3		1617	-
3/4	C_6H_5-N=P(C_6H_5)$_3$	-	1344
3/5		1615	-
3/6		1634	-
3/7		1618	-
3/8		-	(1317/1310) [a]

a) Die für 3/8 getroffene Zuordnung, die im Bereich der β_{CH}-Schwingung von Azomethinen liegt, ist unsicher [60] (1047/cm ?).

5.4 p-Chinondiimide

5.41 Symmetrisch N.N'-disubstituierte p-Chinondiimid-Derivate

Die p-Chinondiimide werden nach verschiedenen Methoden synthetisiert:

(A) Durch Oxydation von p-Phenylendiamin-Derivaten [70]

(B) Aus p-Phenylendiamin und Natriumhypochlorit [71]

(C) Aus p-Chinon und Natrium-Bis(Trimethylsilyl)-Amid [72]

Die als Ausgangsprodukte benötigten p-Phenylendiamine werden auf folgenden Wegen hergestellt:

(A1) Durch reduktive Alkylierung von p-Phenylendiamin [67]

(A2) Aus Hydrochinon und Anilin [68]

(A3) Aus p-Phenylendiamin und Säurechloriden [69]

Die Ausbeuten und Angaben zur Charakterisierung der p-Phenylendiamine finden sich in Tab. (5.8), die analytischen Daten der p-Chinondiimide sind in Tab. (5.9) zusammengestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Verfahren (A1)

0.1 Mol p-Phenylendiamin oder p-Nitranilin werden in einer Hydrierbirne mit dem 10-15fachen Überschuß eines Ketons, dem einige ml Methanol zugegeben sind, in Gegenwart eines Katalysators reduktiv alkyliert. Als bester Katalysator erwies sich abweichend von der Literaturvorschrift ein 3:2-Gemisch von Platin(IV)-oxid und Tierkohle mit 5 % Palladium. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme (6-8 Stdn.) wird vom Kontakt abgetrennt und nach Vertreiben des überschüssigen Lösungsmittels das Rohprodukt aus wenig Äthanol mehrfach umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Verfahren (A2)

0.2 Mol Hydrochinon werden mit 0.4 Mol Anilin - auch kernsubstituierte Anilinderivate können eingesetzt werden - im Verlauf von 2 Stunden allmählich auf 220° erhitzt und weitere 10 Stunden bei dieser Temperatur unter Rückfluß gekocht. Die in der Literatur empfohlene Zugabe eines wasserentziehenden Mittels ($CaCl_2$ oder $ZnCl_2$) erübrigt sich, da das bei der Kondensation entstehende Wasser destillativ dem

Tabelle (5.8) Ausbeuten und Angeben zur Charakterisierung der dargestellten p-Phenylendiamin-Derivate vom Typ R-NH- -NH-R

Nr.	R	Schmp. °C	Ausbeute (%)	Analysenwerte		
4/ 1A	$-CH(CH_3)_2$	56	92	N	Ber.	14.72
					Gef.	14.48
4/ 2A	$-C_6H_5$	152	80		a)	
4/ 3A	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	295	42		a)	
4/ 4A	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	300	56		a)	
4/ 5A	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$	208-210	67	N	Ber.	12.49
					Gef.	12.36
4/ 6A	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	195 (Zers.)	79	N	Ber.	18.28
					Gef.	18.30
4/ 7A	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	265	93	N	Ber.	6.72
					Gef.	6.59
4/ 8A	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	209-211	84	N	Ber.	5.50
					Gef.	5.21
4/ 9A	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5O)_2$	250-255	87	N	Ber.	4.89
					Gef.	4.72
4/10A	$-P(C_6H_5)_2$	230-231	75	N	Ber.	5.87
					Gef.	5.63

a) Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte auf IR-spektroskopischem Wege.

Reaktionsgemisch entzogen wird. Nach dem Erkalten digeriert man das zähflüssige dunkelbraune Rohprodukt eine halbe Stunde lang in 3 Ltr. 2n Salzsäure, wäscht den sich bildenden Kristallbrei nach der Heißfiltration chloridfrei und kocht in 2 Ltr. 2n Natronlauge kurz aus. Die nach dem Dekantieren zurückbleibende braune Masse wird bis zur Neutralreaktion gewaschen und scharf getrocknet. Nach wiederholtem Umlösen aus Benzol/Äthanol erhält man farblose Kristalle des phenylsubstituierten p-Phenylendiamins, das zweckmäßigerweise in braunen Flaschen aufbewahrt wird.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Verfahren (A3)

0.2 Mol p-Phenylendiamin werden in 150 ml Triäthylamin mit 0.4 Mol Säurechlorid 4-6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Bei Zusatz anderer Lösungsmittel sinkt die Ausbeute stark ab. Von der überschüssigen Base wird dekantiert und der verbleibende Rückstand 10 Minuten in 500 ml 80^0 heißem Wasser, dem etwas Natriumhydrogencarbonat zugesetzt ist, zur Entfernung der Ammoniumsalze digeriert. Nach anschließender Heißfiltration kristallisiert man das farblose Rohprodukt mehrfach aus Alkohol/Wasser oder Aceton/Wasser um, wobei die Ausbeute durch Verkochen der organischen Lösungsmittelanteile erheblich gesteigert werden kann und trocknet 1-2 Tage im Hochvakuum.

Allgemeine Vorschrift zur Dehydrierung von p-Phenylendiaminen mit Blei-(IV)-acetat

50 mMol des p-Phenylendiamin-Derivates werden in 150 ml Benzol in Gegenwart von überschüssigem geglühtem Natriumsulfat und Kaliumcarbonat mit 50 mMol Blei(IV)-acetat 1-3 Tage bei $50-60^0$ unter Stickstoffatmosphäre magnetisch gerührt. Die gelb bis rot gefärbte Lösung wird mit einer G3-Schlenkfritte vom schmutzigbraunen Niederschlag abgetrennt, der das gesamte Blei(II)-acetat enthält. Die benzolische Lösung engt man bis auf wenige ml ein und bringt durch Zugabe von hochsiedendem Petroläther das Chinondiimid - gegebenenfalls in der Kälte - zur Kristallisation. Es ist häufig zweckmäßig, die benzolische Lösung bis zur Trockne einzuengen und das Rohprodukt mit wenig Methylenchlorid wieder aufzunehmen, da dann nach Zugabe hochsiedenden Petroläthers das Methylenchlorid im langsamen Stickstoffstrom ausgetrieben werden kann und sich auf diese Weise Derivate mit besonders großer Löslichkeit mühelos in kristalliner Form isolieren lassen.

Tabelle (5.9) Analytische Daten der symmetrisch N.N -disubstituierten p-Chinondiimid-Derivate R-N=⬡=N-R

Nr.	R	Verfahren	MG	Summenformel	Analysendaten	C	H	N
4/1	$-CH(CH_3)_2$	A	188.3	$C_{12}H_{16}N_2$	Ber.	76.55	8.56	14.88
					Gef.	76.52	8.82	14.83
4/2	$-C_6H_5$	A	258.3	$C_{18}H_{14}N_2$	Ber.	83.63	5.42	10.93
					Gef.	84.09	5.38	11.14
4/3	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	A	190.2	$C_{10}H_{10}N_2O_2$	Ber.	63.15	5.30	14.73
					Gef.	63.15	5.28	14.95
4/4	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	A	314.3	$C_{20}H_{14}N_2O_2$	Ber.	76.42	4.49	8.91
					Gef.	76.19	4.53	8.66
4/5	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$	A	222.2	$C_{10}H_{10}N_2O_4$	Ber.	54.59	4.56	12.56
					Gef.	54.49	4.60	12.82
4/6	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	A	304.4	$C_{16}H_{24}N_4O_2$	Ber.	63.13	7.94	18.41
					Gef.	63.01	7.88	18.06
4/7	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	A	414.6	$C_{20}H_{18}N_2O_4S_2$	Ber.	57.95	4.38	6.76
					Gef.	58.01	4.35	6.61
4/8	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	A	506.5	$C_{30}H_{24}N_2O_2P_2$	Ber.	71.14	4.77	5.53
					Gef.	71.16	4.98	5.25
4/9	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_6H_5)_2$	A	570.5	$C_{30}H_{24}N_2O_6P_2$	Ber.	63.27	4.24	4.92
					Gef.	63.15	4.40	4.90
4/10	$-P(C_6H_5)_2$	A	474.5	$C_{30}H_{24}N_2P_2$	Ber.	75.94	5.09	5.90
					Gef.	75.68	4.88	5.88
4/11	-Cl	B	175.0	$C_6H_4Cl_2N_2$	Ber.	41.17	2.31	16.01
					Gef.	41.14	2.24	15.89
4/12	$-Si(CH_3)_3$	C	250.5	$C_{12}H_{22}N_2Si_2$	Ber.	57.53	8.85	11.18
					Gef.	57.51	8.78	11.11
4/13	-OH	D	138.2	$C_6H_6N_2O_2$	Ber.	52.14	4.38	20.27
					Gef.	51.95	4.35	20.19

Allgemeine Vorschrift für Verfahren (B)

Zu einem fünffachen Überschuß alkalischer Hypochloritlösung läßt man unter starkem Rühren eine 0.2molare Lösung des salzsauren p-Phenylendiamins zutropfen, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur -5^0 nicht übersteigt. Der gebildete Kristallbrei wird nach einstündigem Rühren abgenutscht, chloridfrei gewaschen und aus wäßrigem Methanol umkristallisiert. Das reine N.N'-Dichlor-p-Chinondiimid 4/11 wird 1-2 Tage im Hochvakuum bei etwa 40^0 getrocknet.

Allgemeine Vorschrift für Verfahren (E)

0.2 Mol p-Chinon oder p-Chinonmonoimid werden mit 0.4 Mol (bzw. 0.2 Mol) Natrium-Bis(Trimethylsilyl)-Amid in Benzol 12 Stunden gerührt. Nach Zugabe der berechneten Menge Trimethylchlorsilan, das mit gebildetem Natriumsilanolat unter Natriumchloridabscheidung zum Disiloxan abreagiert, wird nochmals 6 Stunden gerührt und die tiefrot gefärbte Lösung mit einer G3-Schlenkfritte vom Niederschlag abgetrennt und eingeengt. Die weitere Reinigung erfolgt durch Destillation unter vermindertem Druck.

5.42 Unsymmetrisch N.N'-disubstituierte p-Chinondiimid-Derivate

Die unsymmetrischen p-Chinondiimide werden wie die in 6.41 beschriebenen symmetrischen Verbindungen zumeist durch Oxydation der betreffenden p-Phenylendiamin-Derivate mit Blei(IV)-acetat dargestellt.

Die unsymmetrisch N.N'-disubstituierten p-Phenylendiamine lassen sich durch Substitution und Reduktion von p-Nitranilin, sowie anschließende Zweitsubstitution nach den in 6.41 unter (A1)-(A3) beschriebenen Verfahren erhalten und sind mit den Daten zu ihrer Charakterisierung in Tab.(5.10) zusammengestellt. Die analytischen Daten der unsymmetrisch N.N -disubstituierten p-Chinondiimide enthält Tabelle (5.11); vgl. dazu Tab. (4.16).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von monosubstituierten p-Phenylendiamin-Derivaten

0.2 Mol p-Nitranilin werden in 150 ml Triäthylamin mit 0.2 Mol Acetyl-, Benzoyl-p-Toluolsulfonyl-Chlorid oder Brombenzol unter Rückfluß 4-6 Stunden lang gekocht. Der Zusatz eines anderen Lösungsmittels erweist sich als nachteilig. Von der überschüssi-

gen Base wird dekantiert und der verbleibende Rückstand 10 Minuten in 500 ml 80° heißem Wasser, dem etwas Natriumhydrogencarbonat zugesetzt ist, zur Entfernung der Ammoniumsalze digeriert. Nach anschließender Heißfiltration kristallisiert man das farblose Rohprodukt aus Äthanol/Wasser bzw. Aceton/Wasser oder Methylenchlorid/Petroläther um und trocknet die reinen Verbindungen 1-2 Tage im Hochvakuum.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur reduktiven Alkylierung monosubstituierter p-Phenylendiamine

0.1 Mol N-Phenyl-, N-Acetyl- oder N-Benzoyl-p-Phenylendiamin werden bei Raumtemperatur in überschüssigem Aceton, das zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit etwas Methanol enthält, unter Verwendung eines 3:2-Katalysatorgemisches aus Platin(IV)-oxid und Tierkohle mit 5 % Palladium in einer Schüttelbirne mit Wasserstoff reduktiv alkyliert. Es können natürlich auch die N-substituierten p-Nitraniline direkt eingesetzt werden. Nach dem Abnutschen des Kontaktes mit einer G4-Schlenkfritte wird das überschüssige Aceton vertrieben und die Rohprodukte mehrfach aus wenig Alkohol umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Acylierung von monosubstituierten p-Phenylendiamin-Derivaten

0.1 Mol N-Phenyl-, N-Acetyl-, N-Benzoyl- oder N-Tosyl-p-Phenylendiamin werden in 150 ml Triäthylamin oder Pyridin als Lösungsmittel und Halogenwasserstoffacceptor mit 0.1 Mol der in 4.12 aufgeführten Säurechloride 4-6 Stunden unter Rückfluß gekocht und - wie bei der Acylierung von p-Nitranilinen beschrieben - aufgearbeitet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Dehydrierung von unsymmetrischen p-Phenylendiamid-Derivaten mit Blei(IV)-acetat

50 mMol unsymmetrisch N.N'-disubstituiertes p-Phenylendiamin werden in 150 ml Benzol in Gegenwart von überschüssigem geglühtem Natriumsulfat und Kaliumcarbonat mit 50 mMol Blei(IV)-acetat bei 60° dehydriert. Die Reaktionsdauer ist substituentenabhängig und reicht von wenigen Stunden bis zu einigen Tagen. Die gelb bis tiefrot gefärbten Suspensionen werden über eine G3-Schlenkfritte abgenutscht und das Filtrat auf wenige ml eingeengt. Zur konzentrierten Lösung des Chinondiimids fügt man hochsiedenden Petroläther (80-100°) und läßt gegebenenfalls im Kältebad das Produkt auskristallisieren. Häufig erweist sich die Chromatographie der Chloroformlösungen

Tabelle (5.10) Ausbeuten und Angaben zur Charakterisierung von unsymmetrischen p-Phenylendiamin-Derivaten R_1-NH- -NH-R_2

Nr.	R_1	R_2	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)	Analytische Daten
4/14A	$-CH(CH_3)_2$	$-C_6H_5$		62	N Ber. 12.32 Gef. 12.01
4/15A	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	123-125	57	N Ber. 14.57 Gef. 14.18
4/16A	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	138-140	78	N Ber. 11.01 Gef. 10.98
4/17A	$-C_6H_5$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	158	74	a)
4/18A	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	163	69	a)
4/19A	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	220-222	79	a)
4/20A	"	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	132.5	85	a)
4/21A	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	73-75	68	N Ber. 7.28 Gef. 7.33
4/22A	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_6H_5)_2$	123-124	75	N Ber. 6.72 Gef. 6.49
4/23A	"	$-P(C_6H_5)_2$	184	73	N Ber. 7.60 Gef. 7.52
4/24A	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	>64 b)	45	a)
4/25A	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	155	73	a)
4/26A	"	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	133	75	a)
4/27A	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	203	84	N Ber. 8.25 Gef. 7.98
4/28A	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$		75	N Ber. 7.00 Gef. 7.03
4/29A	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	>192	83	N Ber. 6.79 Gef. 6.70
4/30A	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	>220 b)	80	N Ber. 6.01 Gef. 5.89

a) Die Charakterisierung der literaturbekannten Verbindungen erfolgte IR-spektroskopisch
b) Zersetzungstemperatur

Tabelle (5.11) Analytische Daten der unsymmetrisch N.N'-disubstituierten p-Chinondiimide R_1-N=⟨⟩=N-R_2 (Bezüglich Ausbeuten und Schmp. vgl. Tab. 4.16)

Nr.	Substituenten		MG	Summenformel	Analysendaten	C	H	N
4/14	$-CH(CH_3)_2$	$-C_6H_5$	225.3	$C_{15}H_{17}N_2$	Ber.	80.32	7.56	12.43
					Gef.	80.12	7.52	12.22
4/15	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	190.2	$C_{11}H_{14}N_2O$	Ber.	69.44	7.41	14.72
					Gef.	69.39	7.36	14.35
4/16	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	252.3	$C_{16}H_{16}N_2O$	Ber.	76.16	6.39	11.10
					Gef.	76.28	6.01	10.85
4/17	$-C_6H_5$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	224.2	$C_{14}H_{12}N_2O$	Ber.	75.01	5.39	12.49
					Gef.	74.69	5.18	12.31
4/18	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}.C_6H_5$	286.3	$C_{19}H_{14}N_2O$	Ber.	79.69	5.10	9.78
					Gef.	79.61	5.03	9.87
4/19	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	281.4	$C_{17}H_{19}N_3O$	Ber.	72.57	6.80	14.93
					Gef.	72.38	7.31	14.69
4/20	"	$-SO_2-⟨⟩-CH_3$	336.3	$C_{19}H_{16}N_2O_2S$	Ber.	67.88	4.76	8.34
					Gef.	67.92	4.75	8.18
4/21	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	382.4	$C_{24}H_{19}N_2OP$	Ber.	75.38	5.01	7.33
					Gef.	74.99	5.07	7.23
4/22	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_6H_5)_2$	414.4	$C_{24}H_{19}N_2O_3P$	Ber.	69.83	4.62	6.76

					Gef.	69.69	4.53	6.60
4/23	"	$-P(C_6H_5)_2$	366.4	$C_{24}H_{19}N_2P$	Ber.	78.67	5.23	7.64
					Gef.	78.62	5.21	7.49
4/24	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	252.3	$C_{15}H_{12}N_2O_2$	Ber.	71.43	4.75	10.09
					Gef.	71.31	4.40	10.39
4/25	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$	247.3	$C_{13}H_{17}N_3O_2$	Ber.	63.13	6.93	16.99
					Gef.	63.03	6.90	16.91
4/26	"	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	302.4	$C_{15}H_{14}N_2O_3S$	Ber.	59.58	4.66	9.26
					Gef.	59.32	5.10	9.30
4/27	"	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	347.4	$C_{20}H_{17}N_2O_2P$	Ber.	69.16	4.89	8.05
					Gef.	68.68	5.12	8.35
4/28	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	410.3	$C_{25}H_{19}N_2O_2P$	Ber.	76.95	4.97	6.84
					Gef.	76.82	4.83	7.20
4/29	$-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_6H_5)_2$	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	460.2	$C_{25}H_{21}N_2O_3PS$	Ber.	64.98	4.59	6.07
					Gef.	64.72	4.51	6.00
4/30	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	"	364.5	$C_{20}H_{16}N_2O_3S$	Ber.	65.84	4.38	7.60
					Gef.	64.94	3.75	7.10
4/31	$-C_6H_5$	-Cl	216.3	$C_{12}H_9ClN_2$	Ber.	66.53	4.07	12.96
					Gef.	66.19	3.95	12.87
4/32	"	$-Si(CH_3)_3$	254.4	$C_{15}H_{18}N_2Si$	Ber.	70.81	7.13	11.01
					Gef.	70.42	7.01	11.21

an Säulen von neutralem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 1 der Firma Woelm vor der Kristallisation als günstig. In einigen Fällen gelingt eine Reinigung auch durch Sublimation (vgl. dazu Tab. 4.16 in 4.22).

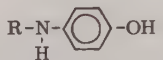
N-Phenyl-N'-Chlor-p-Chinondiimid 4/31 entsteht aus N-Phenyl-p-Phenylendiamin, wenn man eine wäßrige Lösung seines Hydrochlorids in eine auf -10^0 thermostatisierte Chlorkalk-Lösung, deren pH auf 7.1 abgepuffert ist, eintropfen läßt. Nach halbstündigem Rühren extrahiert man das intensiv rotgefärbte Produkt mit Diäthyläther, engt nach dem Trocknen der Lösung über Natriumsulfat im Rotationsverdampfer ein und kristallisiert aus Methylenchlorid mehrfach um.

N-Phenyl-N'-Trimethylsilyl-p-Chinondiimid 4/32 stellt man analog der für N.N'-Bis (Trimethylsilyl)-p-Chinondiimid in 6.41 gegebenen Vorschrift aus N-Phenyl-p-Chinonmonoimid und Natriumdisilazan (Verfahren E) dar.

5.43 p-Chinonmonoimide

Die als Ausgangsverbindung benötigten N-substituierten p-Aminophenole werden stets durch Umsetzung entsprechender C-Chlor-Verbindungen mit p-Aminophenol in überschüssigem Triäthylamin als HCl-Acceptor und Solvens und anschließender Aufarbeitung wie unter 5.41 (A3) gewonnen. Ihre wichtigsten Daten sind in Tab. (5.12) zusammengefaßt.

Tabelle (5.12) Daten zur Darstellung N-substituierter p-Aminophenole

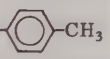


Nr.	R	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)	N-Analyse +
4/33A	$-CH_3$	85-87	35	Ber. 11.37 Gef. 11.08
4/34A	$-C_6H_5$	70-71	95	Ber. 7.56 Gef. 7.82
4/35A	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	170-171	93	Ber. 9.26 Gef. 9.14
4/36A	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	205-207	91	Ber. 6.57 Gef. 6.29
4/37A	$-SO_2-C_6H_4-CH_3$	143	97	Ber. 5.32 Gef. 5.04

+ Die Substanzen wurden außerdem IR-spektroskopisch charakterisiert

Tabelle (5/13) Analytische Daten der N-substituierten p-Chinonmonoimid-Derivate

vom Typ

Nr.	R	MG	Summenformel	Analysendaten			
					C	H	N
4/32	$-CH_3$	121.2	C_7H_7NO	Ber.	69.40	5.82	11.56
				Gef.	68.94	5.63	11.49
4/33	$-C_6H_5$	183.2	$C_{12}H_9NO$	Ber.	78.67	4.96	7.65
				Gef.	78.29	4.82	7.51
4/34	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	149.2	$C_8H_7NO_2$	Ber.	64.42	4.72	9.39
				Gef.	+		
4/35	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	211.3	$C_{13}H_9NO_2$	Ber.	73.89	4.31	6.63
				Gef.	71.08	4.72	6.32
4/36		261.3	$C_{13}H_{11}NO_3S$	Ber.	59.77	4.24	5.36
				Gef.	60.43	4.79	5.28
4/37	$-Cl$	141.3	C_6H_4ClNO	Ber.	50.81	2.82	9.87
				Gef.	50.75	2.96	9.86

\+ Wegen zu großer Zersetzlichkeit konnten keine reproduzierbaren Analysenergebnisse erhalten werden.

N-Methyl-p-Chinonmonoimid 4/33 wird durch Dehydrierung von 20 g N-Methyl-p-Aminophenll (0.16 mMol) mit Bleidioxid in Petroläther bei 30° unter Stickstoff-Atmosphäre dargestellt. Nach dem Abtrennen der orangefarbenen Lösung und Einengen auf wenige ml erhält man nach wiederholtem Umlösen aus wenig Ligroin in 25proz. Ausbeute hellrote Nadeln mit Schmp. 94° (Zers.).

N-Phenyl-p-Chinondiimid 4/34 stellt man analog 4/33 aus 15 g N-Phenyl-p-Aminophenol (81 mMol) durch Dehydrieren mit Bleidioxid dar. Aus Petroläther kristallisiert 4/34 in tiefroten Nadeln, die sich durch Sublimation reinigen lassen (Schmp. 102-104°).

N-Acetyl-p-Chinonmonoimid 4/35 wird durch Dehydrierung von 30 g N-Acetyl-p-Aminophenol (0.2 Mol) mit Bleitetraacetat unter Stickstoffatmosphäre in 40° warmen Benzol gewonnen. Aus der tiefgelben Lösung lassen sich nach dem Einengen auf wenige ml ockerfarbige Nadeln isolieren, deren Sublimation in 15proz. Ausbeute zitronengelbe Prismen 4/35 mit Schmp. 95° ergibt.

N-Benzyl-p-Chinonmonoimid 4/36 erhält man analog 4/35 in 35proz. Ausbeute als gelbe Nadeln mit Schmp. 73-74.5°.

N-(p-Toluolsulfonyl)-p-Chinonmonoimid 4/37 läßt sich ebenfalls analog 4/34 in 41proz. Ausbeute in Form gelber Nadeln mit Schmp. 126-127° darstellen.

N-Chlor-p-Chinonmonoimid 4/38 erhält man durch vorsichtiges Eintropfen einer schwach sauren wäßrigen Lösung von p-Aminophenol (30g, 0.275 Mol) in eine auf -10° gekühlte Hypochloritlösung vom pH = 6.4. Unmittelbar nach der Vereinigung beider Lösungen nutscht man den goldgelben Kristallbrei scharf ab und wäscht ihn chloridfrei. Nach dem Umlösen aus möglichst wenig Petroläther (80-100°) verbleiben 31.2 g (85 %) 4/38 , deren vorsichtige Sublimation zwischen 50 und 75° goldgelbe Prismen mit Schmp. 86° ergibt.

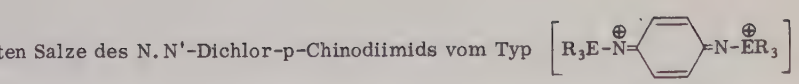
Die Analysen-Daten der dargestellten N-substituierten p-Chinonmonoimide können Tab. (5.12) entnommen werden.

5.44 Bis-Phosphoniumsalze des N.N -Dichlorbenzochinondiimids und der Phosphorhomologen

Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 20 mMol (3.5 g) N.N -Dichlorbenzochinondiimid 4/11 in 100 ml absolutem Diäthyläther bzw. Benzol läßt man bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre 40 mMol einer Base EX_3, in 50 ml Diäthyläther oder Benzol gelöst, zutropfen. Nach mehrstündigem Rühren - in einigen Fällen erst nach Tagen - werden die ausgeschiedenen, rot- bis intensiv blaugefärbten Salze mit einer G3-Schlenkfritte abgetrennt und mehrmals mit Lösungsmittel gewaschen, um unumgesetztes N.N'-Dichlorbenzochinondiimid sowie Base EX_3 zu entfernen. Die anfallenden Salze werden stets in Pulverform, nie kristallin erhalten. Ihre Reinigung erfolgt durch wiederholtes Umfällen aus Methylenchlorid/Petroläther-Gemischen. Die Verbindungen sind

teils derart luft- und feuchtigkeitsempfindlich, daß bereits vor Ausführung der Verbrennungsanalysen Zersetzung eintrat. Diese Zersetzlichkeit macht neben der oftmals zu geringen Löslichkeit der Salze auch die Molekulargewichtsbestimmungen unzuverlässig.

Die dargestellten Verbindungen sind mit speziellen Synthesebedingungen, Ausbeuten, Molekulargewichten, Eigenschaften und Analysendaten in Tab. (5.14) zusammengefaßt.

Tabelle (5.14) Experimentelle Daten der dargestellten Salze des N.N'-Dichlor-p-Chinodiimids vom Typ  2 $Cl^{\ominus}$

Nr.	ER_3	Farbe	Lsm.	Zeit (Stdn.)	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Aussehen und Verhalten an Luft	Mol.-Gew. (Ber.-Gef.) Summenformel		Analysendaten	C	H	N
4/39	$-N(C_2H_5)_3$	braun	Äther	5 Mon.	89	83 b)	sofort Zers. zu schwarzbrauner zäher Masse	377.4 $C_{18}H_{34}Cl_2N_4$	356	Ber. Gef.	57.25 56.89	9.02 8.87	14.88 14.29
4/40	$-P(nC_4H_9)_3$	tief rotviolett	"	3	95	135 b)	sofort Zers. zu zähem schwarzen Öl	578.95 $C_{30}H_{58}Cl_2N_2P_2$	-		c)		
4/41	$-P(C_6H_5)_3$	rotviolett	"	5	95	177 b)	mehrere Tage haltbar, dann Farbaufhellung	699.6 $C_{42}H_{34}Cl_2N_2P_2$	665	Ber. Gef.	72.25 72.44	4.89 4.95	4.02 4.11
4/42	$-P(OCH_3)_3$	rotbraun	Benzol	48	86	78 a)	sofort Zers. zu zäher schwarzer Masse	423.2 $C_{12}H_{22}Cl_2N_2O_6P_2$	401		c)		
4/43	$-P(OC_2H_5)_3$	"	"	3	93	100 a)	sofort Zers. zu schwarzem Öl	507.3 $C_{18}H_{34}Cl_2N_2O_6P_2$	492		c)		
4/44	$-P(OC_6H_5)_3$	tief blauviolett	Äther	10	82	71	einige Stdn. haltbar, dann Farbaufhellung	794.7 $C_{42}H_{34}Cl_2N_2O_6P_2$	711	Ber. Gef.	63.41 63.11	4.33 4.32	3.62 4.02
4/45	$-P(O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5)_3$	weinrot	"	24	76	75 a)	sofort Zers. zu zähem schwarzem Öl	964.6 $C_{48}H_{34}Cl_2N_2O_{12}P_2$	-		c)		
4/46	$-P(O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3)_3$	rotbraun	"	48	91	195 b)	sofort Zers. unter Schwärzung	591.2 $C_{18}H_{22}Cl_2N_2O_{12}P_2$	-	Ber. Gef.	36.56 36.17	3.74 3.57	4.73 4.41
4/47	$-P(N(CH_3)_2)_3$	braun	"	4	95	60 b)	sofort Zers. zu	501.5	-	Ber.	42.93	8.08	22.15

							schwarzem Öl	$C_{18}H_{40}Cl_2N_8P_2$		Gef.	41.93	7.65	21.05
4/48	$-P(Morph)_3$	weinrot	Benzol	1	94	76 a)	"	753.6 $C_{30}H_{52}Cl_2N_8O_6P_2$	-	Ber. Gef.	47.8 43.8	7.05 6.49	14.8 14.01
4/49	$-PCl_3$	hellgelb	"	24	75	65 a)	sofort Zers. HCl Entw., tiefrot	449.7 $C_6H_4Cl_8N_2P_2$	406	Ber. Gef.	16.12 18.13	0.89 1.11	6.24 6.62
4/50	$-PBr_3$	tief blau-violett	Äther	3	89	210 b)	sofort Zers. HBr-Entw., dunkelrot	716.5 $C_6H_4Br_6Cl_2N_2P_2$	-	Ber. Gef.	10.54 12.53	0.58 1.02	3.91 4.33
4/51	$-PJ_3$	hellbraun	Benzol	96	55	56 b)	sofort Zers. HJ-Entw., blaßgelb	998.6 $C_6H_4Cl_2J_6N_2P_2$	-			c)	
4/52	$-PCl(C_6H_5)_2$	olivgrün	Äther	36	45	67	sofort Zers. HCl-Entw., Farbe über rot nach gelb	616.4 $C_{30}H_{24}Cl_4N_2P_2$	563	Ber. Gef.	58.46 59.86	3.92 4.61	4.56 4.72
4/53	$-PCl_2(C_6H_5$	olivgrün	"	24	35	115 b)	sofort Zers. HCl-Entw., rotviolett	533.1 $C_{18}H_{14}Cl_6N_2P_2$	505	Ber. Gef.	40.56 42.56	3.64 3.04	5.24 5.65
4/54	$-PC_2H_5(C_6H_5)_2$	rosa	"	1	85	110 b)	einige Stdn. haltbar, wird farblos	603.6 $C_{34}H_{34}Cl_2N_2P_2$	480	Ber. Gef.	67.69 67.49	5.81 6.12	4.66 4.32
4/55	$-As(C_6H_5)_3$	rotviolett	Benzol	24	53	100 a)	sofort Zers. zu dunkelbraunem Harz	787.6 $C_{42}H_{34}Cl_2N_2As_2$	-			c)	
4/56	$-Sb(C_6H_5)_3$	rotbraun	"	84	27	120 a)	sofort Zers. zu schwarzem Öl	881.3 $C_{42}H_{34}Cl_2N_2Sb_2$	-			c)	
4/57	$-Bi(C_6H_5)_3$	ocker	"	168	22	55	sehr instabil, zähes schwarzes Öl	1055.6 $C_{42}H_{34}Cl_2N_2Bi_2$	-			c)	

a) Schmelzen unter Zersetzung
b) Sintern unter Zersetzung
c) Die extreme Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen gestattete keine analytische Charakterisierung.

Anionenaustausch: Der Austausch von Chlorid gegen komplexe Anionen in den nachstehend angeführten Verbindungen (Tab. 5.15) wird zweckmäßigerweise in einem Lösungsmittelgemisch aus 80 % Acetonitril und 20 % Diäthyläther unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, in dem man die p-Chinon-bis(phosphoniumimin)dichloride mit überschüssigem KBF_4, $KClO_4$ bzw. $KSbCl_6$ mehrere Tage bei Raumtemperatur rührt. Die intensiver gefärbten Austauschprodukte werden mehrfach aus Acetonitril umgefällt und IR-spektroskopisch, sowie durch die Bestimmung ihrer Molekulargewichte charakterisiert. Gegenüber den Chlorid-Derivaten ist die Hydrolyseempfindlichkeit stark erhöht, so daß mikroanalytisch keine reproduzierbaren Werte erhalten werden konnten.

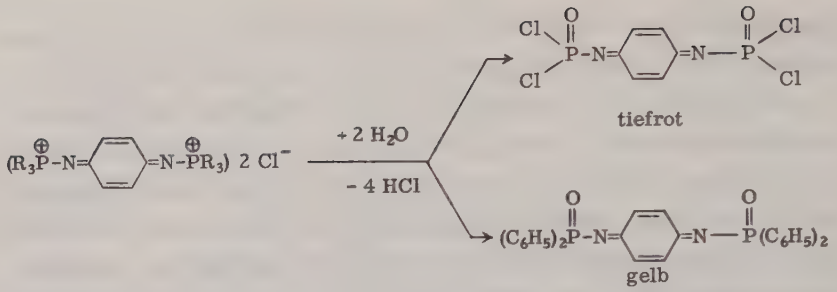
Tabelle (5.15) Daten zur Charakterisierung der durch Anionaustausch hergestellten stabilen Bisphosphoniumsalze

Nr.	PR_3	Anion	Mol.-Gew. Ber. / Gef.	Lsgsm.	IR-Daten [2] νBF_4^-	νClO_4^-
4/44	$P(OC_6H_5)_3$	BF_4^-	827.5/795.0 [1]	Benzol	1056 s	
		ClO_4^-	852 /541	Benzol		1095 vs
4/41	$P(C_6H_5)_3$	BF_4^-	802 /783 [1]	Benzol	1063 s	
		ClO_4^-	827.8/811.0 [1]	Benzol		1115 vs
4/54	$P(C_2H_5)(C_6H_5)_2$	BF_4^-	606 /589 [1]	Benzol	1060 s	
		ClO_4^-	631 /614 [1]	Benzol		1105 vs

[1] Mittelwerte aus jeweils vier Bestimmungen (Maximale Streuung ± 10 %).

[2] Minimum der breiten Banden.

Hydrolyse von Bisphosphoniumsalzen: Ein kontrollierter Hydrolyseablauf läßt sich auf folgende einfache Weise realisieren: Eine Probe des Bisphosphoniumsalzes (PR_3 = PCl_3, $PCl(C_6H_5)_2$) wird unter Stickstoffatmosphäre in absolutem Dioxan gelöst und eine berechnete Menge Wasser aufkondensiert. Innerhalb weniger Minuten vollzieht sich die Umsetzung unter lebhaftem Farbenwechsel, wobei das Hydrolyseprodukt in pulvriger Form anfällt:



4/8

$C_6H_4Cl_4N_2O_2P_2$	Mol.-Gew.	340.3	C	Ber.	21.18	H	Ber.	1.18	N	Ber. 8.23
				Gef.	20.89		Gef.	0.72		Gef. 8.13
$C_{30}H_{24}N_2O_2P_2$	Mol.-Gew.	506.5	C	Ber.	71.14	H	Ber.	4.77	N	Ber. 5.53
				Gef.	71.26		Gef.	5.12		Gef. 5.25

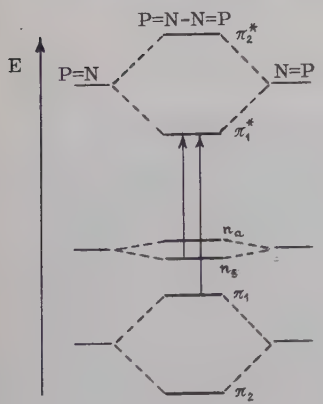
6. Zusammenfassung

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit waren die Unterschiede in den Elektronenspektren einfacher Phosphor- und Kohlenstoff-Azo-Verbindungen, vorallem die - vermutlich durch d/π^*-Wechselwirkung - stark erniedrigten $n \rightarrow \pi^*$-Anregungsenergien sowie die - infolge der Konjugationssperrwirkung von vierfach koordiniertem Phosphor(+5) - nur geringen Effekte phosphorständiger Substituenten. Vergleichende Untersuchungen an anderen Chromophoren mit P/N- und C/N-Einheiten sollten weitere Argumente für eine Beteiligung unbesetzter d-Zustände in Phosphor-Verbindungen liefern.

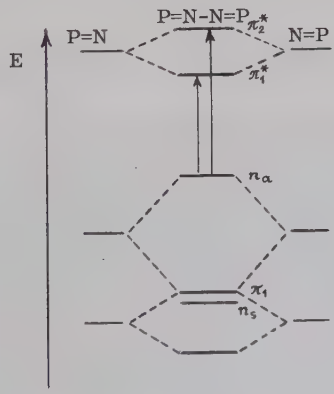
(1) Aus den Elektronenspektren von Bis-Triphenylphosphinazin (a) und denen der zum Vergleich dargestellter Phosphazine (b) und Ketazine (c)

(a)	$(C_6H_5)_3P{=}N{-}N{=}P(C_6H_5)_3$		
(b)	$(C_6H_5)_3P{=}N{-}N{=}CR_2$	R = H, CH_3, C_6H_5	(6.1)
(c)	$R_2C{=}N{-}N{=}CR_2$	R = CH_3, C_6H_5	

ist zu entnehmen: Im Gegensatz zur violetten Bis-Phosphor-Azo-Verbindung $\gtrless\overset{\shortparallel}{P}\text{-}N{=}N\text{-}\overset{\shortparallel}{P}\lessgtr$ enthält die längstwellige jedoch intensivere Absorption ($\varepsilon_m \sim 3000$) des granatroten Bis-Phosphinazins (a) mindestens zwei einander überlappende Banden. Diese ließen sich unter der Annahme starker Kopplung und geringer n_a/n_s-Aufspaltung als $n_{a,s} \rightarrow \pi^*$- und $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge (A), unter der Annahme schwacher Kopplung und starker n_a/n_s-Aufspaltung als $n_a \rightarrow \pi^*_1$- und $n_a \rightarrow \pi^*_2$-Übergänge (B) interpretieren:



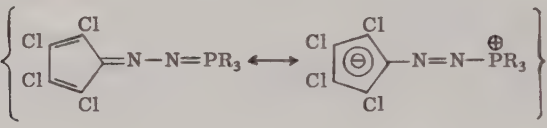
(A)



(B)

(6.2)

Zwischen den Möglichkeiten (A) und (B) kann anhand der Spektren der C-Alkyl-Verbindungen (b) und (c) nicht entschieden werden. Der Trend der $n \rightarrow \pi^*$- und $\pi \rightarrow \pi^*$-Anregungsenergien (A) für die Chromophore P=N-N=P > P=N-N=C > C=N-N=C läßt sich in einem HMO-Vierzentren-Modell mit geeigneten Parametern reproduzieren. Das Tetrachlorcyclopentadienyl-Derivat

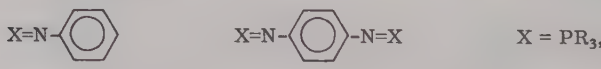


(6.3)

zeigt entsprechend (A) eine in polaren Lösungsmitteln hypsochrom verschobene Bande geringer und eine bathochrom verschobene Bande hoher Intensität. Für das Termschema (B) spricht dagegen z.B., daß in protonaktiven Lösungsmitteln der langwellige Aufstieg des C-Dimethylphosphazins nahezu verschwindet, oder daß - vorbehaltlich korrekter Zuordnung - die elektronenspektroskopischen Daten für Tetraalkyl-Ketazine (c) eine n_a/n_s-Aufspaltung von 7000/cm ergeben.

Die Spektren der C-Aryl-Derivate (b) und (c), die denen entsprechender Phenylbutadiene gleichen, lassen sich wegen der durch nichtbindende Wechselwirkungen aus der π-Ebene herausgedrehten Kerne nicht eindeutig zuordnen, sind jedoch wegen ihrer lagekonstanten P-Phenyl-^1L_b-Banden in den Derivaten (b) weitere Beispiele für die Konjugationshinderung durch Phosphor(+5) der Koordinationszahl 4.

(2) Eine N-seitige Kopplung von P=N- und C=N-Chromophoren mit Phenylringen



(6.4)

sollte über die, zusätzlich zur (d_{yz}/p_z)-P=N-Bindung mögliche d_{xz}/n-Wechselwirkung, Auskunft geben. In den wenig strukturierten Elektronenspektren der Phosphor-Verbindungen (6.4) kann jedoch weder die Zahl noch die Lage und Intensität der Banden durch eine näherungsweise Kurvenzerlegung ermittelt werden.

(3) Der dritte Teil der spektroskopischen Untersuchungen an P=N- oder C=N-Gruppen enthaltenden Chromophoren befaßt sich mit den Substituenten-Effekten auf symmetrisch (X= Y) und unsymmetrisch (X ≠ Y) disubstituierte Chinondiimide:

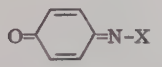
X,Y = $CH(CH_3)_2$, C_6H_5, COR, SiR_3, $P(C_6H_5)_2$, $PO(C_6H_5)_2$, $SO_2C_6H_4CH_3$, Cl (6.5)

Im Rahmen dieser Arbeiten wurden zahlreiche Verbindungen erstmals hergestellt, so die aus dem N,N'-Dichlor-Derivat und Basen EX_3 zugänglichen instabilen Oniumsalze (6.6),

E = N, P, As, Sb, Bi

X_p = C_4H_9, C_6H_5, OR, NR_2, Cl, Br, J (6.6)

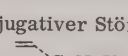
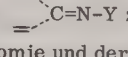
die ebenfalls recht unbeständigen N-Methyl- und N-Acyl-Chinonmonoimide (6.7)



X = CH_3, C_6H_5, COR, SO_2R, Cl (6.7)

sowie die meist unbekannten, unsymmetrisch N,N'-disubstituierten p-Chinondiimide (6.5).

Trotz des umfangreichen experimentellen und spektroskopischen Materials ist eine Bandenklassifizierung in den verschiedenartigen Spektrentypen nur mit Vorbehalt möglich und Substituenten-Effekte lassen sich daher vorerst betragsmäßig nicht erfassen. Die Hauptschwierigkeit liegt dabei in den komplizierten Elektronenspektren mit variabler Bandenzahl, welche unter anderem vermutlich darauf beruht, daß sich unter den häufig breiten Absorptionen meist mehrere Übergänge verbergen, deren Intensitäten sich je nach Substituenten - infolge der dadurch bedingten unterschiedlichen Symmetrie sowie der unterschiedlichen Verdrillung um die N-X-Achse - innerhalb weiter Bereiche ändern können. Zu den unübersichtlichen sterischen Verhältnissen kommt weiterhin die Frage, wie weit die alternierenden Bindungsabstände d_{C-C} und $d_{C=C}$ sowie die auch aus den Schwingungsspektren suggerierte N=C/C=C-Kopplung von den Substituenten X am Stickstoff abhängig sind. Die anfängliche Erwartung, im einfachen, quasi-alternierenden 8-Zentren-π-System der p-Chinondiimide seien

Substituenten-Effekte auf Elektronenübergänge eines chinon-analogen Grundchromophors leicht zu bestimmen, ist jedenfalls zu korrigieren: So lassen sich die Spektren der unsymmetrischen Derivate - unter Berücksichtigung geringfügiger induktiver und konjugativer Störungen - empirisch aus Teil-Chromophoren vom Typ X-N=C  und  C=N-Y zusammensetzen. Das durch weitere Messungen z.B. der Solvatochromie und der Halbstufenpotentiale zu ergänzende experimentelle Material soll als Ausgangspunkt für PPP-Rechnungen dienen.

Literaturverzeichnis

1. H.BOCK, G.RUDOLPH, E.BALTIN u. J.KRONER, Angew.Chem. 77, 469 (1965).
2. L.BIRKHOFER, A.RITTER und P.RICHTER, Chem.Ber. 96, 2750 (1963) u. L.BIRKHOFER, A.RITTER u. SUNG MAN KIM, Chem.Ber. 96, 3099 (1963).
3. R.APPEL et al., Angew.Chem. 71, 626, 701 (1959); vgl. R.APPEL u. E.GUTH, Z.Naturforsch. 15b, 57 (1960) u. R.APPEL, A.HAUSS u. G.BÜCHLER, ebenda 16b, 405 (1961).
4. R.APPEL u. R.SCHÖLLHORN, Angew.Chem. 76, 991 (1964).
5. H.STAUDINGER u. J.MEYER, Helv.Chim.Acta 2, 619, 635 (1919); vgl. Lit.zit. 9.
6. F.KLAGES u. K.BOTT, Chem.Ber. 97, 735 (1964).
7. W.RIED u. H.G.APPEL, Z.Naturforsch. 15b, 684 (1960); vgl. W.RIED u. H.G.APPEL, Liebigs Ann.Chem. 646, 82 (1961).
8. H.J.BESTMANN u. H.FRITSCHE, Chem.Ber. 94, 2479 (1961) u. H.J.BESTMANN u. L.GÖTHLICH, Liebigs Ann.Chem. 655, 1 (1962).
9. H.STAUDINGER u. E.HAUSER, Helv.Chim.Acta 4, 861 (1921); vgl. Lit.zit. 5.
10. H.J.BESTMANN u. L.GÖTHLICH, Liebigs Ann.Chem. 655, 1 (1962); vgl. L.HORNER u. E.LINGNAU, ebenda 591, 135 (1955).
11. H.STAUDINGER u. J.MEYER, Helv.Chim.Acta 2, 619 (1919); vgl. W.A.HENDERSON u. C.A.STREULI, J.Amer.Chem.Soc. 82, 5791 (1960), W.RIED u. H.G.APPEL, Liebigs Ann.Chem. 679, 56 (1964).
12. H.STAUDINGER u. J.MEYER, Helv.Chim.Acta 2, 640 (1919).
13. H.STAUDINGER u. W.BRAUNHOLTZ, Helv.Chim.Acta 4, 897 (1921).
14. Th.CURTIUS u. F.RAUTERBERG, J.prakt.Chem. (2) 44, 200 u. 205 (1891); vgl. Th.CURTIUS u. L.PFLUG ebenda (2) 44, 543 (1891) u. Th.CURTIUS u. K.THUN, ebenda (2) 44, 169 (1891).
15. J.GUENZET, Bull.Soc.Chim.France 1961, 1012
16. R.KAUFFMANN u. H.MÜLLER, Chem.Ber. 96, 2206 (1963) u. Th.KAUFFMANN, H.MÜLLER und Ch.KOSEL, Angew.Chem. 74, 248 (1962).
17. W.J.CHAMBERS, C.W.TULLOCK u. D.D.COFFMAN, J.Amer.chem.Soc. 84, 2337 (1962).
18. H.H.JAFFE, J.chem.Phys., 22, 1430 (1954).
19. Die Verbindung wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. K.Bott zur Verfügung gestellt; vgl. F.Klages und K.Bott Chem.Ber. 97, 735 (1964).
20. Vortrag B.C.McKUSICK (DUPONT DE NEMOURS) ETH Zürich 1967.
21. L.E.CRAIG und C.E.LARRABEE, J.Amer.chem.Soc. 73, 1194 (1951); vgl. O.GRUMMITT u. F.J.CHRISTOPH ebenda 73, 3480 (1951).
22. "UV-ATLAS organischer Verbindungen", Verlag Chemie Butterworth 1966.
23. "Organic Electronic Spectral Data" I-IV, Interscience Publ. New York.
24. G.H.BEAVEN und E.A.JOHNSON, J.chem.Soc. (London) 1957, 651.

25. D. BIQUARD, Bull. soc. chim. France [5] 8, 62 (1941).

26. G. D. HEDDEN und W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 75, 3744 (1953).

27. G. ADEMBRI, P. SARTI-FANTONI und E. BELGODERE, Tetrahedron (London) 22, 3149 (1966).

28. H.H. SZMANT und C. McGINNIS, J. Amer. chem. Soc. 74, 242 (1952).

29. P. A. S. SMITH und E. E. MOST, J. org. Chem. 22, 358 (1957).

30. V. G. KRISHNA, J. Mol. Spectroscopy 13, 296 (1964).

31. S. RAMASESHAN und K. VENKATESAN, Experientia (Basel) 14, 237 (1958).

32. J. DEHLER und F. DÖRR, Tetrahedron Letters (London) 1965, 2155.

33. H. SUZUKI, Bull. chem. Soc. Japan 33, 619 (1960).

34. H. SUZUKI, Bull. chem. Soc. Japan 33, 396 (1960).

35. V. HIRSCHBERG, E. BERGMANN und F. BERGMANN, J. Amer. chem. Soc. 72, 5120 (1950).

36. P. BROCKLEHURST, Tetrahedron (London) 18, 299 (1962).

37. J. SCHMUTZ und F. KÜNZLE, Helv. chim. Acta 39, 1149 (1956).

38. G. KORTÜM und G. DREESEN, Chem. Ber. 84, 182 (1951).

39. N. JONES, J. Amer. chem. Soc. 65, 1818 (1943).

40. E. R. BLOUT und R. M. GOFSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 67, 13 (1945).

41. E. R. BLOUT, V. W. EAGER und R. M. GOFSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 68, 1983 (1946).

42. G. FAVINI und M. SIMONETTA, Theoret. chim. Acta 1, 294 (1963).

43. E. J. MORICONI, W. F. O'CONNOR und W. F. FORBES J. Amer. chem. Soc. 82, 5454 (1960).

44. J. KRONER, Universität München, private Mitteilung.

45. H. H. JAFFE, SI-JUNG YEH und R. W. GARDNER, J. Mol. Spectroscopy 2, 120 (1958).

46. G. KORTÜM und H. RAU, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 976 (1964).

47. Dissertation E. HASSELBACH ETH Zürich 1967.

48. R. HOCHSTRASSER und G. LOWER, J. chem. Phys. 36, 580 (1962).

49. M. B. ROBIN, R. R. HART und N. A. KUEBLER, J. Amer. chem. Soc. 89, 1564 (1967).

50. D. TURNER, Vortrag ETH Zürich 1966.

51. D. A. NELSON und J. J. WORMAN, Tetrahedron Letters (London) 5, 507 (1966).

52. Dissertation U. KRYNITZ, Universität München in Vorbereitung.

53. N. EBARA, Bull. chem. Soc. Japna 33, 534 (1960).

54. W. SMITH, Tetrahedron (London) 19, 445 (1963).

55. S. BELL und A. D. WALSH, Trans. Faraday Soc. 62, 3005 (1966).

56. J.DALE, Acta chem.Scand. 11, 971 (1957).

57. H.DAHN und H.v.CASTELMUR, Helv.chim.Acta 36, 638 (1953); vgl. K.UENO, J.Amer.chem.Soc. 74, 4508 (1952) und 76, 3667 (1954), M.B.ROBIN und W.T.SIMPSON, J.chem.Phys. 36, 580 (1962).

58. R.KUHN und H.SCHRETZMANN, Angew.Chem. 67, 785 (1955).

59. G.REDDELIEN, Chem.Ber. 46, 2712 (1913), Liebigs Ann.Chem. 388, 165 (1912).

60. L.HORNER und H.OEDIGER, Liebigs Ann.Chem. 627, 142 (1959).

61. Dissertation W.WIEGRÄBE, Universität München 1963.

62. J.A.RÜCKETTS, Proc.Indiana Acad. 73, 139 (1963); vgl. hierzu H.J.BESTMANN und L.GÖTHLICH Liebigs Ann.Chem. 655, 1 (1962).

63. P.E.STEVENSON, J.Mol.Spectroscopy 17, 58 (1965).

64. L.E.ORGEL, Trans.Faraday Soc. 52, 1172 (1956).

65. S.NAGAKURA, Bull.chem.Soc. Japan 25, 164 (1952).

66. R.ADAMS und J.C.ANDERSON, J.Amer.chem.Soc. 72, 5154 (1950).

67. R.T.MAJOR, J.Amer.chem.Soc. 53, 4375 (1931) und 45, 2171 (1923).

68. A.CALM, Chem.Ber. 16, 2803 (1882); vgl. E.v.BANDROWSKY, Monatshefte 7, 375 (1886) und 8, 475 (1887) und 9, 417 (1888); O.HINSBERG, K.UDRANSKY, Liebigs Ann.Chem. 254, 254 (1889).

69. H.PICCARD, Chem.Ber. 46, 417 (1913).

70. R.ADAMS, W.REIFSCHNEIDER, Bull.Soc.chim.France 1958, 23

71. R.WILLSTÄTTER u. A.PFANNENSTIEL, Chem.Ber. 38, 2245 (1905).

72. C.KRÜGER, E.ROCHOW und U.WANNAGAT, Chem.Ber. 96, 2132 (1963).

73. Dissertation U.KRYNITZ, Universität München in Vorbereitung.

74. H.GRIES, Angew.Chem. 74, 998 (1962).

75. J.GIERER, Chem.Ber. 89, 257 (1956).

76. L.FIESER, H.Th.THOMPSON, J.Amer.chem.Soc. 61, 376 (1939); vgl. P.W.VITTUM u. G.H.BROWN ibid. 68, 2235 (1946) sowie S.HÜNIG u. F.BRÜHNE, Liebigs Ann. Chem. 667, 86 (1963) u. H.J. TEUBER, O.GLOSAUER, Chem.Ber. 98, 2939 (1965).

77. R.WILLSTÄTTER u. Ch.W.MOORE, Chem.Ber. 40, 2665, 2674 (1907).

78. R.WILLSTÄTTER u. E.MAYER, Chem.Ber. 37, 1499 (1904).

79. H.HARTMANN u. E.LORENZ, Z.Naturforschung 7a, 360 (1952).

80. S.NAGAKURA u. A.KUBOYAMA, J.Chem.Soc. Japan 74, 499 (1953); vgl. C.A. 48, 1089 (1954).

81. R.K.ASUNDI und R.S.SINGH, Nature 176, 1224 (1955).

82. H.KON, Bull.chem.Soc. Japan 28, 275 (1955).

83. M.OKUDA, J.chem.Phys. 25, 1083 (1956).

84. J.W.SIDMAN, J.Amer.chem.Soc. 78, 2363, 4567 (1956).

85. J.C.BRAND und T.H.GOODWIN, Trans.Faraday Soc. 53, 295 (1957).

86. T.ANNO, I.MATUBARA und A.SADO, Bull.chem.Soc. Japan 30, 1681 (1957).

87. A.KUBOYAMA, Bull.chem.Soc. Japan 35, 295 (1962).

88. A.JULG, J.C.BERY und M.BONNET, Tetrahedron 20, 2237 (1964).

89. O.E.POLANSKY und P.SCHUSTER, Monatshefte 95, 281 (1964).

90. M.G.JAYSWAL und R.S.SINGH, J.Mol.Spectroscopy 17, 6 (1965).

91. K.NISHIMOTO und L.S.FORSTER, Theoret.chim.Acta 4, 155 (1966).

92. M.KLESSINGER, Theoret.chim.Acta 5, 251 (1966).

93. C.LEIBOVICI und J.DESCHAMPS, Theoret.chim.Acta 4, 321 (1966).

94. C.LEIBOVICI und J.DESCHAMPS, Compt.rend. 264, 70 (1967).

95. K.WALLENFELS und W.DRABER, Tetrahedron 20, 1889 (1964).

96. C.LEIBOVICI und J.DESCHAMPS, Theoret.chim.Acta 7, 157 (1967).

97. S.DÄHNE und D.LEUPOLD, Angew.Chem. 78, 1029 (1966).

98. J.KRONER, Universität München, unveröffentlicht.

99. W.F.SMITH, Tetrahedron (London) 20, 671 (1964).

100. Die Abstände und Wirkungsradien wurden L.PAULING "Die Natur der chemischen Bindung", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1962 (Übersetzung H.Noller) und "Tables of interatomic distances" (Spec.Publ. 11, The chem.Soc.Burlington House 1958) entnommen.

101) Dissertation M.SCHNÖLLER Univ. München (in Vorbereitung)

102) L.CLAISEN, Chem.Ber. 31, 1012 (1889), ibid. 40, 3908, 3913 (1907).

Lebenslauf

Heinrich Söhlbrand

geboren am 17. Dezember 1939 in Waiblingen

Eltern: Friedrich Wilhelm Söhlbrand, Dipl. Ingenieur

Julie Lina Söhlbrand, geb. Rohr

Ausbildung:

1946-1949	Volksschule in Waiblingen
1949-1952	Oberschule in Waiblingen
1952-1958	Klenze-Oberrealschule, München
Juni 1958	Reifeprüfung
WS 58/59	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwigs-Maximilians-Universität München
Mai 1961	Diplom-Vorprüfung
Juli 1963	Diplom-Hauptprüfung
Februar 1964 bis Dezember 1966	Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Hans Bock
Seit November 1966	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.